

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



**Faculté des Sciences
Département de Chimie**

MÉMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Thème :

***Production des chitosanes et application au traitement des
eaux troubles par coagulation-floculation***



Travail Réalisé par :

M^{elle} NEZLIOUI KARIMA

M^{elle} BELHARET YASMINA



Membres du jury :

Président: M^r LOUNICI .H

professeur

Université Bouira

Rapporteurs: -M^{me} ADOUR .L

professeur

UMMTO

-M^r KADOUCHE .S

MAA

UMMTO

Examineurs: -M^r LOUNICI .H

professeur

Université Bouira

-M^{me} AZIRA .H

MCA

UMMTO

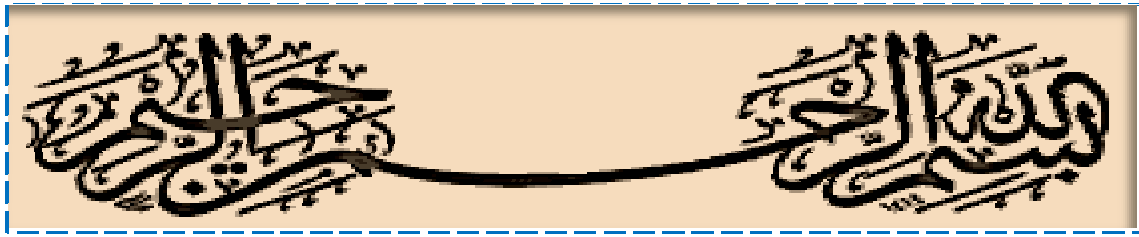
Invités: - Mr BEAUCHAMP .A

Responsable de production SNC LAVALIN de Tizi-Ouzou

- M^{me} KHIMOUD .F

Responsable de laboratoire SNC LAVALIN de Tizi-Ouzou

Soutenu le 24/10/2012



Remerciements

Nous tenons à remercier « Dieu » le tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce mémoire.

La présentation de ce travail nous offre l'occasion d'exprimer toute notre reconnaissance aux personnes qui nous ont aidé et conseillé de façon inestimable durant la préparation de ce présent mémoire.

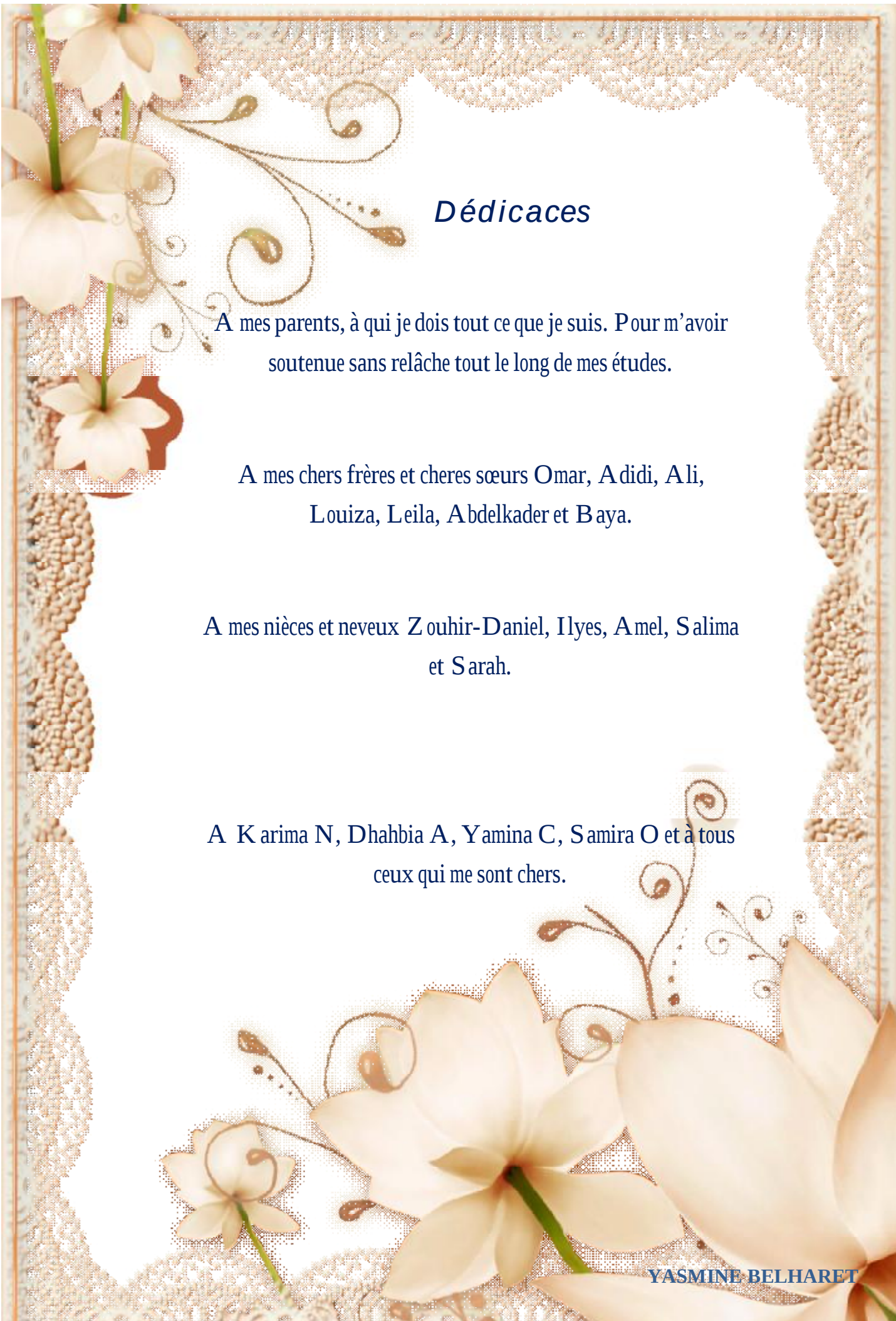
Nous tenons à exprimer notre plus haute estime au Professeur L. ADOUR notre promotrice pour son assistance, les encouragements et orientations qu'elle nous a donnée et à notre co-promoteur Mr S. KADOUCHE ainsi à notre encadreur au sein de l'entreprise M^{me} F. KHI MOUD

Nous adressons, aussi, nos remerciements à tous les enseignants qui ont participé depuis le début jusqu'à la fin de notre formation et à tous le personnel de cette université.

Nous adressons nos profonds remerciements au directeur générale d'exploitation M^r Michel Joly, le responsable de production M^r André BEAUCHAMP, l'ensemble du personnel du laboratoire de SNC LAVALIN de Tizi-Ouzou ainsi que l'ensemble du personnel de cette station.

Nous remercions encore toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Nous souhaitons que ce mémoire soit utile à tous les futurs étudiants et qu'il leur apporte un progrès dans leur cursus Universitaire.



Dédicaces

A mes parents, à qui je dois tout ce que je suis. Pour m'avoir soutenue sans relâche tout le long de mes études.

A mes chers frères et chères sœurs Omar, Adidi, Ali, Louiza, Leila, Abdelkader et Baya.

A mes nièces et neveux Zouhir-Daniel, Ilyes, Amel, Salima et Sarah.

A Karima N, Dhahbia A, Yamina C, Samira O et à tous ceux qui me sont chers.

YASMINE BELHARET



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents que je ne pourrai
jamais des mots qui Convienent pour les remercier
de tous leurs Sacrifices et leurs Amours.

A mes frères et bons frères : Brahim, Mourad,
Smail, Rabah et Tayeb.

A mes sœurs et belles sœurs : Nouara, Ouardia,
Tassadite, Kaysa et Sonia.

A tous mes neveux et mes nièces : Lynda, Sabrina,
Kamilia, Ghiles, Said et Mayas.

A Yasmine B, Malika R, et à tous ceux qui me sont
chers.

KARIMA NEZLIOUI

Liste des figures

Figure I.1. Le processus de la biodégradation	5
Figure II.1: Comparaison des structures de la chitine (a) et du chitosane.....	9
Figure II.2: Processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces de crustacés.....	10
Figure II.3: Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation alcaline	11
Figure II.4: Conversion enzymatique de la chitine en chitosane par l'enzyme la désacétylase (CDA.EC 3.5.1.41)	11
Figure III.1.Processus de coagulation-floculation et de sédimentation	18
Figure IV.1: Localisation du barrage de Taksebt (Tizi-Ouzou)	23
Figure IV.2: Ouvrage d'entrée.....	24
Figure IV.3: les décanteurs	24
Figure IV.4: filtre à sable.....	24
Figure IV.5: dessableur.....	24
Figure IV.6: un décanteur à l'état d'évacuation de la boue.....	24
Figure IV.7.Schéma Générale de l'usine de traitement d'eau potable de la station TAKSEBT.....	25
Figure V.1: Spectre IR de la chitine et ses dérivés (A, B, E).....	39
Figure V.2: Spectre IR des chitosanes (D, E, F).....	40
Figure V.3: Dosage conductimétrique basique du chitosane B	41
Figure V.4 : Dosage conductimétrique basique du chitosane E	41
Figure V.5 : Dosage conductimétrique basique du chitosane F	42
Figure V.6: Évolution des viscosités réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane A	43
Figure V.7: Évolution des viscosités réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane E	43
Figure V.8: Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane F	44
Figure V.9. Cinétiques de la turbidité en fonction du temps pour différents floculants et chaque dose.....	46
Figure V.10. Cinétiques de la turbidité en fonction du temps pour différentes doses et chaque floculants respectivement : A B D E F et G	48
Figure V.11.Cinétiques de l'abattement de la turbidité en fonction du temps à différentes doses et pour chaque floculants.	49

Figure V.12.Cinétiques de pH et de la conductivité pour différents flocculants et chaque dose	52
---	----

Liste des tableaux

Tableau II.1: Sources potentielles de chitine	8
Tableau II.2: Arrangements des chaînes dans les trois formes de chitine.....	14
Tableau III.1: temps de chute des particules de différentes tailles	18
Tableau V.1:Test de solubilité des chitines désacétylées et du chitosane commercial F.....	38
Tableau V.2: Les principales bandes du spectre Infrarouge des chitosanes et de chitine.	39
Tableau V.3: pourcentage de DDA obtenus par spectroscopie infrarouge	40
Tableau V.4: Pourcentages de DDA des chitosanes par dosage conductimétrique	42
Tableau V.5: Valeurs des poids moléculaires des différentes échantillons.....	44
Tableau V.6 Valeur initiales de turbidités, conductivité et de pH de l'eau de lavage	45
Tableau V.7.Test de filtrabilité pour chaque flocculant a differentes dose, pour l'eau distillée et pour l'eau de lavage	50
Tableau V.8 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de lavage avant et après traitement.....	54

Liste des abréviations :

DA: Degré d'Acétylation ;
DDA: Degree De Desacétylation ;
PHB: Poly Hydroxy Butyrate;
PHV: Poly Hydroxy Valérate;
PHBV: 3 Poly Hydroxy Butyrate 3 Hydroxy Valérate;
PLA : Poly Acide Lactique ;
MES : Matières En Suspension ;
Mm : Matières Minérales ;
MO : Matière Organique
NTU: Néphélométrique Turbidity Unite;
PH: potentiel hydrogène ;
tpm: tour par minute ;
µm: micromètre ;
mm: millimètre ;
g : gramme ;
mg : milligramme
L : litre ;
ml: millilitre
dl : décilitre
ppm : partie par million ;
m³ : mètre cube ;
j : jour ;
mn : minute
PM : Poids Moléculaire
CAP : Charbon Actif en Poudre ;
A.S.T.M: American Society for Testing and Materials;
V.N.A.A : Valorisation Non Alimentaire des Agro-ressources ;
OMS : Organisation Mondiale de la Santé ;
PNUD : Programme des Nations Unies pour le Développement ;
FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy

Liste des symboles :

η: viscosité intrinsèque (dl/g)
M: Masse moléculaire (g/mol)
A_i : 'absorbance à la longueur d'onde **i** (cm¹).
η_{inh} : viscosité inhérente (dl/g)
η_{red}: viscosité réduite (dl/g)
η_s: viscosité spécifique (dl/g)
η_{rel}: viscosité relative (dl/g)

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Partie bibliographique

Chapitre I : Les biopolymères

I.1.introduction.....	3
I.2.Définitions	3
I.2.1.Les polymères	3
I.2.2.Les biopolymères	3
I.3.La classification des biopolymères	4
I.3.1.Les biopolymères issus de ressources fossiles et biodégradables.....	4
I.3.2.Les biopolymères issus de ressources renouvelables et biodégradables	4
I.3.2.1.Les polymères naturels	4
I.3.2.2.Les polymères d'origine bactérienne.....	5
I.3.2.3.Les polymères synthétiques	5
I.4.Les propriétés des biopolymères.....	5
I.5.Les avantages et les inconvénients des biopolymères.....	6

Chapitre II: La chitine, le chitosane et ses caractéristiques

II.1.introduction	7
II.2.Historique	7
II.3.Sources de chitine et du chitosane	7
II.4.Structures de la chitine et du chitosane.....	8
II.5.Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane	9
II.5.1.Purification de la chitine	9
II.5.2.Préparation du chitosane à partir de la chitine (processus de désacétylation).....	11
II.6.Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine et du chitosane	12
II.6.1.Le degré de désacétylation (DDA)	12
II.6.2.La viscosité.....	13
II.6.3.La solubilité.....	13
II.6.4.La cristallinité.....	14
II.6.4.1.La structure cristalline de la chitine	14
II.6.4.2.La structure cristalline du chitosane.....	15
II.7.Les propriétés du chitosane.....	15
II.7.1.Propriétés biologiques.....	15
II.7.2.Propriétés physico-chimiques.....	15
II.7.3.Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide	16
II.8. Applications du chitosane	16

Chapitre III: Application du chitosane dans le processus de «coagulation-floculation»

III.1.Introduction.....	17
III.2.Principe de la coagulation/floculation	17
III.2.1.Les particules mises en jeu.....	18
III.2.2.Déstabilisation de l'état de dispersion (coagulation).....	19
III.2.3.Floculation.....	19
III.2.4.Les coagulants et les flocculants	19
III.2.4.1.Les coagulants et les flocculants chimiques	20
III.2.4.1.1.Les coagulants de type sels métalliques.....	20
III.2.4.1.2.Les coagulants de type sels métalliques polymérisés	20
III.2.4.1.3.Les flocculants minéraux	20
III.2.4.1.4.Les flocculants de type polymères (polyélectrolytes) synthétiques	20
III.2.4.2.Les coagulants et flocculants biologiques	20

III.2.4.2.1.Les coagulants d'origine naturelle.....	20
III.2.4.2.2.Les floculants naturels	21
III.3.Les avantages et les inconvénients d'utilisation du chitosane dans les procédés de coagulation-floculation.....	21

Partie expérimentale

Chapitre IV: Matériels et Méthodes

IV.1.Objectif	22
IV.2. Matériels et produits.....	22
IV.2.1.Présentation générale de la station Taksebt, T.O	22
IV.2.1.1.Historique.....	22
IV.2.1.2.Chaine de traitement	26
IV.2.1.3.Traitement des eaux de lavage	27
IV.2.2.Matériels utilisés au niveau de la station Taksebt.....	28
IV.2.3.Matériels utilisés au laboratoire UMMTO.....	28
IV.2.4.Produits utilisés au laboratoire UMMTO	28
IV.3. Méthodes expérimentales	29
IV.3.1.Préparation des chitosanes (au laboratoire Chimie de l'Environnement UMMTO).29	
IV.3.2.Caractérisation des chitines désacétylées	30
IV.3.2.1.Test de solubilité des chitines désacétylées	30
IV.3.2.2.Détermination du degré de désacétylation (DDA) des chitosanes employés	30
IV.3.2.2.1.Par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	30
IV.3.2.2.2.Par dosage conductimétrique	31
IV.3.2.3.Détermination du poids moléculaire par viscosimétrie	32
IV.4.Application des chitosanes dans le traitement des eaux de lavages.....	33
IV.4.1.Test de coagulation floculation	33
IV.4.2.Analyses physico-chimiques des eaux	34
IV.4.2.1.Mesure de la turbidité	34
IV.4.2.2.Mesure de la conductivité	34
IV.4.2.3.Mesure du Ph.....	35
IV.4.2.4.Test de filtrabilité	35
IV.4.2.5.Détermination de la matière en suspension (MES)(décantables et non décantables)	36
IV.4.2.6.Détermination du résidu sec (Rs) à 105°C.....	36
IV.4.2.7.Détermination de la matière minérale (Mm) à 525°C	37

Chapitre V: Résultats et Discussion

V.1.Test de solubilité des chitines désacétylées	38
V.2.Détermination du degré de désacétylation DDA des chitosanes.....	38
V.2.1.Par spectroscopie FTIR.....	38
V.2.2.Par dosage conductimétrique	40
V.3.Détermination du poids moléculaire.....	42
V.4.Optimisation de la biocoagulation-biofloculation.....	45
V.4.1.Influence des floculants sur la turbidité.....	45
V.4.2.Influence de la dose en floculants sur la turbidité	47
V.4.3.Influence des floculants sur le pH et la conductivité	50
V.4.4.Analyses physico-chimiques des eaux avant et après traitement par les floculants..	53
Conclusion et perspectives	56

Références bibliographiques

Annexes

Les accroissements démographiques, économiques et urbains sont à l'origine de différentes sources de pollution environnementale, en particulier dans les pays en voie de développement. Parmi ces sources de pollution, la production des eaux polluées, souvent rejetées dans le milieu récepteur (mer, rivières, sols) sans traitement préalable, provoque une dégradation de la qualité physico-chimique et biologique de ce milieu et génère de nombreuses maladies hydriques (**Document OMS, 1989; Document PNUD, 2006**) et des problèmes importants de santé, comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau et de l'anémie (**Abid, 2009**).

Par ailleurs, de nombreux travaux ont été menés afin d'éliminer, par voie physico-chimique ces polluants et la matière en suspension présents dans ces eaux (**Edline, 1993 ; Rezeg et Achour, 2005**). Les procédés suivis ont nécessité plusieurs étapes de traitement ainsi que l'utilisation des produits chimiques tels que le chlorure de fer, le sulfate d'alumine et les polymères synthétiques (**Document OMS, 1989**) qui ont causé des effets néfastes sur la santé humaine.

Les recherches ont été orientées, depuis quelques années, vers les produits chitineux, un polymère naturel de haut poids moléculaire, formé d'unités de N-acétylglucosamine. En particulier, le chitosane produit par désacétylation de la chitine issue de la valorisation des déchets de crustacés apparaît le plus attractif économiquement dans le traitement des eaux (**Arai et al., 1968**). Grâce à ses propriétés intrinsèques, son abondance en plus de sa biodégradabilité et sa non toxicité, c'est un excellent flocculant (**Zemmouri, 2008**). Ces propriétés sont primordiales où la protection de l'environnement joue un rôle important.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la production des chitosanes par désacétylation alcaline à différentes températures (température ambiante et température de 35°C) et à partir des chitines d'origines différentes: des carapaces de crevettes *Parapenaeus longirostris* pêchées sur le littoral algérien et un mélange de crevettes et de crabes achetés dans un marché de Toulouse (France) extraites par des voies différentes biologique et chimique, respectivement.

L'objectif fixé est de démontrer que les chitosanes préparés au laboratoire peuvent remplacer les produits chimiques fréquemment utilisés dans le traitement des eaux de lavage de la station de potabilisation de Taksebt, Tizi-Ouzou.

Ce mémoire de fin d'études se compose de deux volets:

-Le premier volet est la partie théorique constituée de trois chapitres, dont le premier a été consacré aux biopolymères (définition, classifications, propriétés, avantages et inconvénients (**chapitre I**)). Le second englobe une étude sur la chitine et le chitosane (natures, obtentions et

propriétés) (**chapitre II**). Enfin, le troisième chapitre a été dédié aux applications du chitosane dans le processus de traitement physico-chimique par procédé de coagulation floculation, leur avantage et leur inconvénient environnemental (**chapitre III**).

-Le deuxième volet est la partie expérimentale consacrée aux matériels et méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences (**chapitre IV**) et répartie selon les 04 étapes suivantes :

- Préparation des différents échantillons de chitosanes par désacétylation alcaline des chitines.
- Caractérisation des échantillons de chitosanes par la détermination du degré de désacétylation (DDA), du poids moléculaire permettant ainsi de justifier les propriétés de floculation de ces biomatériaux.
- Application de ces chitosanes dans le traitement des eaux issues du lavage des filtres par «coagulation-floculation». Dans ce cas, différentes doses ont été utilisées et des cinétiques de turbidité, de pH et de la conductivité ont été suivies dans le temps durant la décantation.
- Puis analyses physico-chimiques des eaux de lavage avant et après traitement de coagulation-floculation.

Le dernier chapitre (**chapitre V**) est réservé à la présentation des résultats ainsi qu'aux interprétations et discussion.

Enfin, une conclusion où sont rassemblés les résultats pertinents de cette contribution avec une proportion de quelques perspectives d'utilisation de ces biofloculants.

I.1.Introduction:

La matière vivante est constituée principalement d'un nombre restreint d'éléments chimiques: le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Étant donné, que ces éléments manifestent une forte tendance à la formation de liaisons covalentes, ils jouent un rôle clé dans la vie. A côté de ces quatre éléments, le soufre et le phosphore, ainsi que les ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- sont également essentiels et un grand nombre de métaux sont des auxiliaires importants lors des réactions biochimiques (**Cozak, 2006**). Dans ce chapitre, nous allons décrire et illustrer quelques structures de groupes importants de biopolymères. A l'aide de quelques exemples, nous indiquerons que ces polymères jouent un rôle important dans la cellule, soit structurel (telles que la kératine, la fibroïne, la cellulose et la chitine), soit fonctionnel (l'hémoglobine, le lysozyme, l'amidon et le glycogène) (**Rutot et Dubois, 2004**).

Sur la scène internationale, les tensions dues au marché pétrolier, les réglementations de l'OMS et le protocole de Kyoto limitant les émissions de gaz à effet de serre, impliquent une montée en puissance de la Valorisation Non Alimentaire des Agro-ressources (**V.N.A.A**) (**Geneau, 2006**).

Face à la nécessité d'offrir une alternative aux ressources fossiles épuisables et de répondre au déficit de l'environnement, l'industrie du végétal favorise l'émergence de nouveaux marchés comme celui des biomatériaux (**ADIT, 2006**).

I.2.Définitions:**I.2.1.Les polymères:**

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties » (many parts). Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères « parties uniques » (single parts) (**Ram, 1997; Miran et al., 1997**).

I.2.2.Les biopolymères:

Selon l'American Society for Testing and Materials (**A.S.T.M**), ce sont des polymères dont la dégradation résulte de l'action de micro-organismes comme les bactéries, les champignons et les algues.

Ce sont des polymères naturels présents dans les organismes vivants ou synthétisés dans les plantes (comme la cellulose) ou dans les structures des animaux (comme le chitosane et la chitine) par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique (**Gu, 2003**).

I.3.La classification des biopolymères:

Le « biopolymère » est un terme générique qui regroupe deux grandes catégories sur la base des matières premières d'origine et des caractéristiques de dégradation biologique. On différencie ainsi les biopolymères suivants:

I.3.1.Les biopolymères issus de ressources fossiles et biodégradables (de l'industrie pétrochimique):

On retrouve les matériaux «dégradables» obtenus à partir de l'association de polymères d'origine pétrochimique (comme le polyéthylène et le polypropylène) de composé naturel (amidon ou cellulose) ainsi que des polymères synthétiques comme les copolymères aliphatiques-aromatiques caractérisés par une bonne stabilité thermique et dégradabilité. La dégradation s'opère par clivage du lien ester par hydrolyse ou scission enzymatique (**Rutot et Dubois, 2004**).

Mais l'utilisation de ces biopolymères présente deux inconvénients non négligeables :

- tout d'abord, ceux-ci étant d'origine fossile, leur dégradation produit du gaz CO₂ qui contribue à l'accroissement de l'effet de serre,
- de plus, la matière première indispensable à leur fabrication n'est loin d'être inépuisable puisqu'à l'heure actuelle, les scientifiques estiment que les réserves exploitables seront totalement épuisées d'ici une cinquantaine d'années. C'est pourquoi, les chercheurs tentent de trouver des alternatives dont l'utilisation de ressources renouvelables qui est sans aucun doute la voie la plus prometteuse.

I.3.2.Les biopolymères issus de ressources renouvelables et biodégradables:

Ils sont d'origine agricole ou microbienne et ils peuvent être mélangés entre eux (copolymères) dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques. Il existe trois grandes familles:

- a) Les polymères naturels.
- b) Les polymères d'origine bactérienne.
- c) Les polymères synthétiques (non issus de la pétrochimie).

I.3.2.1.Les polymères naturels:

Ils sont synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes.

- Les polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la cellulose, la lignine (bois) ou la chitine et le chitosane.
- Les protéines issues des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), des céréales du sang ou de tissus animaux (collagène,

gélatine).

- Les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel)

I.3.2.2. Les polymères d'origine bactérienne:

Ils sont issus de la fermentation par des bactéries (comme le *Sorangium cellulosum* NUST06), et ce sont: le PolyHydroxyButyrate (**PHB**), le PolyHydroxyValérate (**PHV**) et le 3PolyHydroxyButyrate3HydroxyValérate (**PHBV**). Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon.

I.3.2.3. Les polymères synthétiques:

Ce sont des polymères issus de ressources renouvelables, Ils sont également obtenus par voie fermentaire comme le PolyAcideLactique (**PLA**) provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon ou synthèse chimique.

I.4. Les propriétés des biopolymères:

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques.

- **La biodégradabilité**

C'est l'une des propriétés la plus importante recherchée chez les biopolymères. La biodégradabilité de la plupart d'eux est due à la présence de liaisons facilement clivables, comme les liaisons esters ou amides (**Abdoulaye, 2008**) conduisant à la formation (**Figure I.1**) de molécules simples et de fragments de plus petites tailles. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du gaz CO₂ et H₂O (**Gu, 2003**).

v Le processus de la biodégradation:

La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique qui se divise en trois phases : la minéralisation, la bioassimilation et la fragmentation (**Figure I.1**) (**ADIT, 2006**).

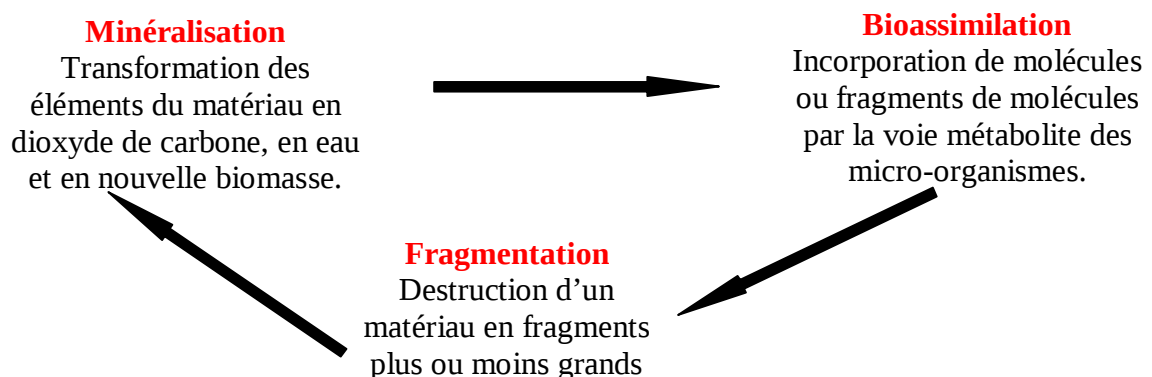


Figure I.1. Le processus de la biodégradation

- **La biocompatibilité et la biorésorbabilité**

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner (**Middleton et Tipton, 1998; Liu et al., 2001**). En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par un tissu vivant (**Hasirci et al., 2001; Chen, 2004; Liu et al., 2005**).

- **Les propriétés chimiques:**

La présence de fonctions chimiques sur les biomolécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcools, acides, amines ou aldéhydes qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile (**Kumar, 2002; Okada, 2002; Van Dam, 2005**).

1.5. Les avantages et les inconvénients des biopolymères:

On peut retenir comme avantages de l'utilisation des biopolymères les critères suivants :

1- pas d'impact néfaste sur l'environnement et neutralité du bilan CO₂. On sait que le CO₂ est un gaz à effet de serre, lors de la production d'énergie, par exemple par la biomasse, la quantité de CO₂ produite est faible par rapport aux polymères synthétique d'origine pétrolière (plus de 80% dans l'air).

2- évitent toutes les taxes environnementales par réduction de la production de déchets grâce à la biodégradation.

3- issus de ressources renouvelables;

4- préservation des ressources pétrolières.

Cependant, ils présentent des obstacles à leur introduction sur le marché en raison :

Ø des prix élevés justifiés par des coûts importants pour la recherche et le développement ainsi que par des faibles volumes de production. En effet, le coût des matériaux biodégradables reste 2 à 10 fois supérieur à celui des matériaux issus de la pétrochimie.

Ø Les biopolymères se trouvent souvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. Par ailleurs, leur structure chimique est souvent très complexe et peu régulière (polydispersité, ramifications). C'est pourquoi la majorité des polymères utilisés sont des polymères synthétiques.

II.1.Introduction:

Aujourd'hui, la plupart des polymères sont des matériaux synthétiques mais leur biocompatibilité et leur biodégradabilité sont beaucoup plus limitées que celles des polymères naturels.

A l'heure où la demande du public en matière de produits renouvelables et biodégradables croît avec la sensibilisation à la protection de l'environnement, les matériaux d'origine biologique comme le chitosane apparaissent porteurs de solution (**Zemmouri, 2008**). Ce biopolymère est, de plus en plus, utilisé pour récupérer et éliminer des polluants présents dans les effluents (urbains et industriels) (**Crini et al., 2009**). Le chitosane présente de nombreuses propriétés physiques, chimiques et biologiques qui peuvent être mises à profit dans des procédés de décontamination des eaux comme l'adsorption, la coagulation/floculation et l'ultrafiltration membranaire (**Crini et al., 2009**). Cependant, avant d'utiliser ce polymère, il convient de connaître son origine, sa nature et ses principales caractéristiques.

II.2.Historique:

- En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin botanique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon (**Braconnot; 1992**). De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été retrouvée dans certains insectes (coléoptère), elle a été nommée: la chitine (provenant du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe) (**Durand et Vergeni, 2010**).

- En 1859, le Professeur C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans des acides. C'est seulement en 1894 que cette substance a été nommée par Hoppe-Seyler: le chitosane (**Suyatma; 2006**).

- Entre 1930, ces biopolymères (chitine et chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement, pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Aujourd'hui, nous savons que la chitine et le chitosane se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables (**Muzzarelli; 1977**), leur production à partir des carapaces des crabes et des crevettes, est économiquement rentable (**Kumar, 2000**).

II.3.Sources de chitine et du chitosane:

La chitine est le polysaccharide naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose (**Rinaudo, 2006**). Elle est présente, principalement, dans les coquilles de mollusques, dans

les cuticules des insectes et dans les carapaces des crustacés (**Tableau II.1**). Etant associée aux protéines, la chitine contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent l'enveloppe extérieur (**Tolaimete et al., 2003**).

Ce polymère se trouve, également, dans la plupart des parois des champignons et dans certaines algues chlorophycées, les levures et les bactéries (**Krajewska, 2005**). Son rôle consiste au maintien de la rigidité de la structure cellulaire.

Bien que les sources potentielles de chitine soient très nombreuses, la chitine commerciale est extraite principalement des carapaces des crustacés tels que les crabes, les crevettes ou les homards. (**No et Meyers , 1995; Tolaimete et al., 2003**)

Le chitosane se retrouve naturellement dans la paroi des zygomycètes, et de façon temporaire, dans la carapace d'arthropodes lors de leur mue (**Crini et al., 2009**). Néanmoins, la principale source de chitosane demeure la chitine que l'on traite chimiquement par hydrolyse basique (dite désacétylation).

Tableau II.1: Sources potentielles de chitine (Tolaimate et al; 2003)

Sources de chitine	Teneur en chitine (%)
Bernacle (<i>Lepas anatifera</i>)	7
Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>)	10
Crabe araignée (<i>Maia squinado</i>)	16
Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>)	10
Homard (<i>Homarus vulgaris</i>)	17
Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>)	25
Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>)	32
Ecrevisse (<i>Astacus fluviatilis</i>)	36
Crevette (<i>Palaemon fabricius</i>)	22
Seiche (<i>Sepia officinalis</i>)	20
Calmar (<i>Loligo vulgaris</i>)	40

II.4.Structures de la chitine et du chitosane:

-La chitine est un polymère structural de couleur blanche, dur et non élastique (**Muzarelli et al., 1994; Hirano, 1996;**), biodégradable et biorésorbable (**Campana et Signini, 2001**). C'est un polymère linéaire formé d'unités de N-acétyl-glucosamine liées entre elles par des liens glycosidiques de type β (1 $\rightarrow$ 4).

-Le chitosane est un enchaînement de monomères β -D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique β (1 $\rightarrow$ 4) (**Crini et al., 2009**) qui lui confère de bonnes caractéristiques

filmogènes (Creuzed et al.; 2006). La similarité structurale de la chitine et du chitosane est illustrée sur la **Figure II.1**.

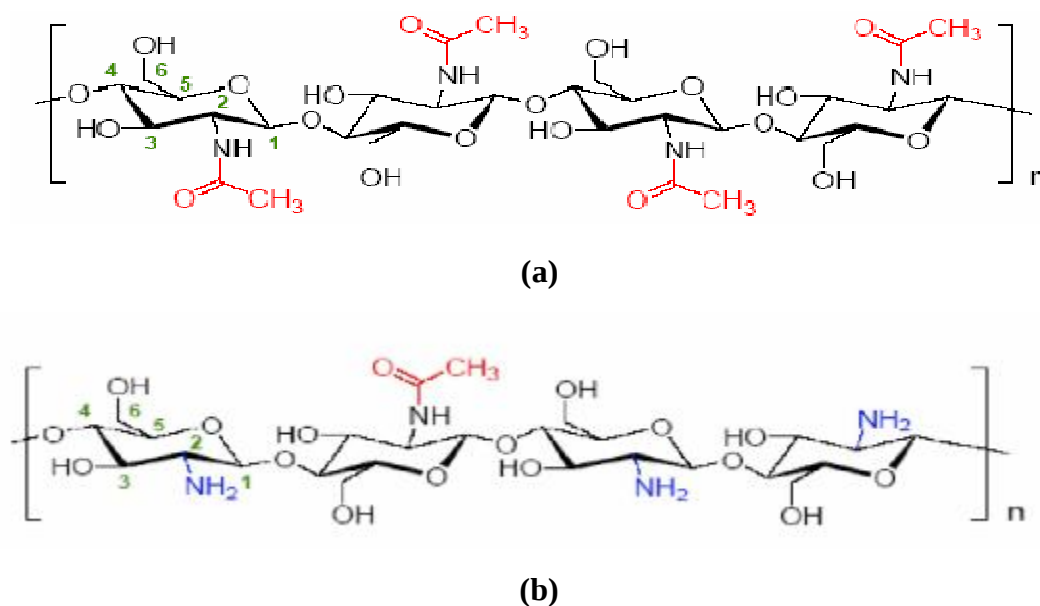


Figure II.1: Comparaison des structures de la chitine (a) et du chitosane (b)

Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué (Zohuriaan-Mehr, 2005). Il est obtenu par désacétylation totale ou partielle de la chitine. Généralement, le chitosane possède trois types de groupements fonctionnels réactifs: les groupements amine sur le carbone C2, les groupements hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C3 et le carbone C6, respectivement. La nature chimique du chitosane fournit des possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologique (Keddou, 2008).

II.5.Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane:

II.5.1.Purification de la chitine :

La totalité du processus permettant de passer de la chitine au chitosane est schématisée sur la **Figure II.2**.

De nombreuses méthodes ont été développées, afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, elles consistent à éliminer les éléments minéraux (démminéralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (décoloration).

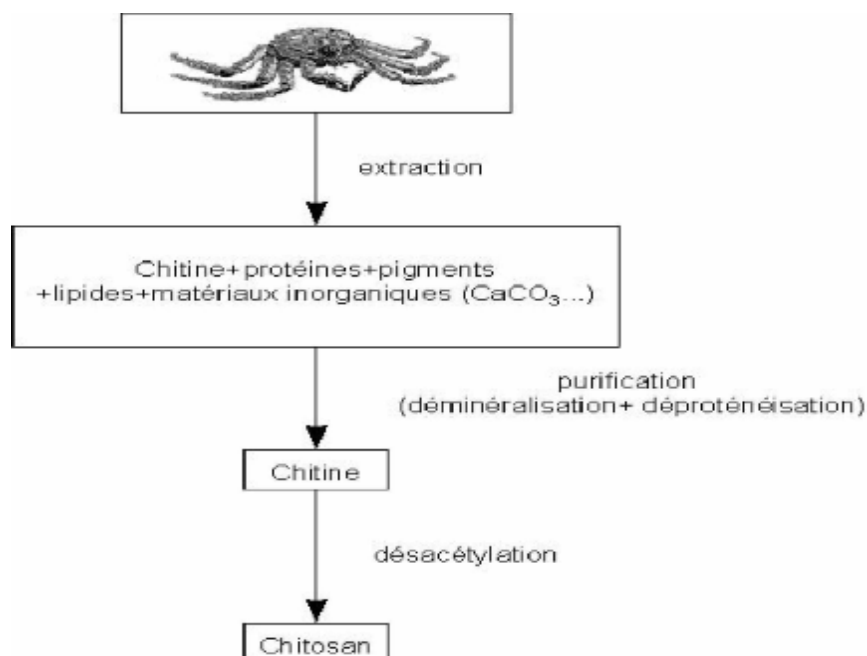


Figure II.2: Processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces de crustacés (Suyatma, 2006).

v La déminéralisation: elle est, généralement, réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium (No et Hur, 1998).

Les acides, les plus fréquemment utilisés, sont HCl et HCOOH à des concentrations variables de 1 à 10mole/l (Crini et al., 2009). La durée de traitement acide est de l'ordre de 1 à 48heures à la température ambiante (Nugraha, 2006).

v La déprotéinisation: A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines dite (chitinoprotéine). Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄, de concentrations variables de 0,1 à 5mole/l (Crini et al., 2009).

La solution d'hydroxyde de sodium (à ~10% en masse) est, la plus souvent utilisée, pour dissoudre les protéines. La durée de traitement basique est de l'ordre 0,5 à 72heures à haute température (65 à 100°C) (Nugraha, 2006; Crini et al., 2009).

v La décoloration: La chitine obtenue à partir des ressources de crustacés doit être décolorée après les traitements acides et alcalins (No et al., 1989). Les pigments formant un complexe avec la chitine, peuvent être éliminés par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, la solution d'hydrochlorite de sodium (NaOCl) (No et al., 1989), le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (Moordjani et al., 1975; Brine et Austin, 1981; Crini et al., 2009).

II.5.2.Préparation du chitosane à partir de la chitine (processus de désacétylation):

L'extraction de la chitine est, aujourd'hui, facilement réalisable. Toutefois, l'étape la plus délicate reste la désacétylation qui signifie l'hydrolyse des groupements N-acétamide présents dans la chitine pour avoir des groupements amine (**Brugnerotto et al., 2001**). La chitine peut être convertie en chitosane par une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène, utilisant NaOH ou $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ (**Kumer, 2000**) (**Figure II.3**) ou par une désacétylation enzymatique (**Figure II.4**) (**Liang; 1997**).

Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules (**Crini et al., 2009**). Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acide acétique, acide lactique, acide citrique ou acide propionique...etc. (**Caner et al., 1998; Suyatma, 2006**).

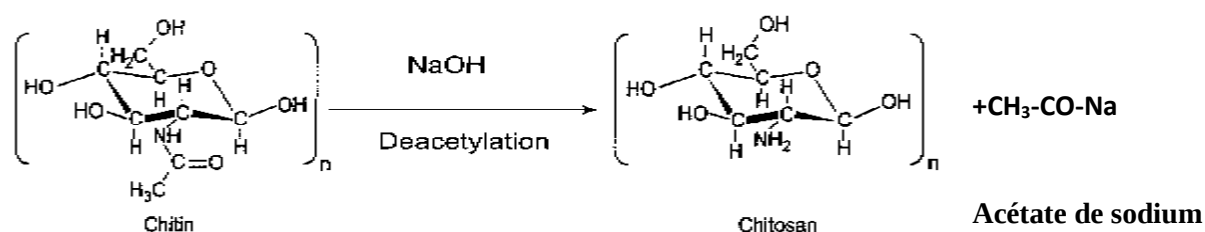


Figure II.3: Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation alcaline (NaOH à 40%) (Kumer, 2000)

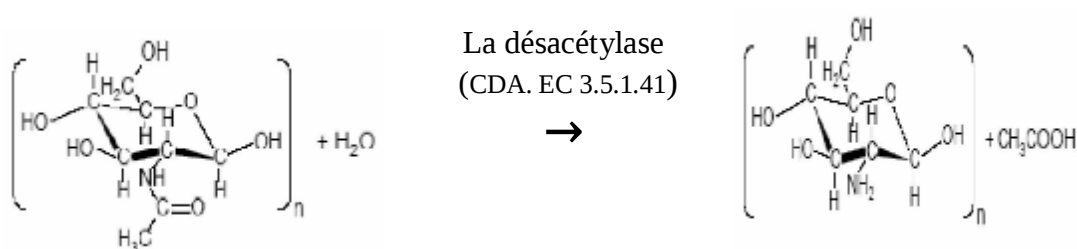


Figure II.4: Conversion enzymatique de la chitine en chitosane par l'enzyme la désacétylase (CDA.EC 3.5.1.41) (Tsigos et al., 2000).

Généralement, la désacétylation est effectuée avec l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40-50%) (**Muzzarelli, 1977**), à une température supérieure ou égale à 100°C, pendant au moins 30minutes, pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine (**No et Meyers, 1995**).

Remarques:

- Ce processus de production du chitosane est coûteux et limite ses applications. La simplification de la production du chitosane par élimination de l'étape de la décoloration de la chitine réduirait considérablement le coût de production.
- En jouant sur la durée de traitement alcalin et sur la température, il est aussi possible d'obtenir différents types de chitosanes à partir d'une même chitine.

II.6. Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine et du chitosane:

Le chitosane est caractérisé par le degré de désacétylation (DDA) et par la masse moléculaire (MM), dont la détermination nécessite la mise en solution du polymère (solubilité) (Crini et al., 2009).

II.6.1. Le degré de désacétylation (DDA):

La chitine et le chitosane, correspondant actuellement à la même famille de polymères, varient seulement sur la proportion en groupements acétyle qui est désignée par le degré de désacétylation (DAA).

Le DDA est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimique telles que la solubilité, la charge globale, la réactivité et les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture et la résistance à la traction (Rinaudo, 2006). Il influence, également, les propriétés biologiques (Chatelet et al., 2001) comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité immunologique.

Le degré de désacétylation (DDA) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane elle représente la fraction d'unité glucosamine par rapport au nombre total d'unités.

Depuis 30 ans, diverses méthodes ont été développées pour sa détermination, elles comprennent:

- la spectroscopie infra rouge (Bruggnerotto et al., 2001; Acharya et al.; 2004;),
- la spectroscopie U-V (Magami et Roberts, 1988; Liu et al., 2006),
- la résonance magnétique nucléaire RMN (Heux et al., 2000),
- les titrage volumétriques (dosage des groupements -NH_3^+ formé après protonation des groupements amine- NH_2): par dosage conductimétrique (Yu et al., 1999), et par dosage pH métrique (Tolaimate et al., 1999). Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR proposée par Khan et al (2000) .

Dans ce mémoire, le dosage conductimétrique basique et la spectroscopie FTIR ont été adopté (*description présentée dans la partie expérimentale*).

II.6.2.La viscosité:

L'étude de la viscosité de solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour la détermination des masses moléculaires des polymères linéaires. Les perturbations produites dans l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes se traduisent par une augmentation de la viscosité du système.

La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus, il est désacétylé, plus il y a des groupements amine libres, plus le chitosane est soluble et par conséquent sa viscosité est plus importante (**Wang et Xe ,1994**). La viscosité dépend également:

→ de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration) (**Chen et al., 1998**),

→ de la température (elle chute lorsque la température augmente) (**Chen et al., 1998**),

→ du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) (**Berth et al., 1998**).

→ du pH (plus le pH est bas plus la viscosité est élevée.) (**Keddou, 2008**),

Pour sa détermination, il existe différentes méthodes et la plus employée est «la viscosimétrie». Cette dernière nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de *Mark-Houwink et Sakurada* (**Rinaudo et al., 1993**). (*Description présentée dans la partie expérimentale*).

II.6.3.La solubilité:

La chitine n'est soluble que dans des solvants peu communs, ce qui limite son utilisation et sa valorisation (**Marguerite et al., 1993**). Le chitosane est, cependant, soluble dans les solutions minérales ou organiques diluées, excepté dans l'acide sulfurique et à un moindre degré dans l'acide phosphorique (**Chenite et al., 2001**).

L'étude bibliographique a montré que la solution aqueuse d'acide acétique est le solvant le plus approprié pour solubiliser le chitosane (**Butler et al., 1996; Kittur et al., 1998; Kam et al., 1999; Wiles et al., 2000; Despond et al., 2001**).

Dans la solution acide, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge en raison de la protonation des groupements $-NH_2$. (**Crini et al., 2009**).

Le chitosane est considéré comme une polyamine et ses propriétés dépendent fortement du pH du milieu et de la présence ou non de sel. En l'absence de sel, le pK_0 (pK_a intrinsèque) de la fonction amine dans ce polymère est de 6,5 (**Rinaudo et al., 1999**), ce qui signifie que le chitosane solubilisé devient cationique quand le pH est inférieur au pK_a intrinsèque de la

fonction amine de cette dernier (soit 6,5) (**Peter, 1995**). Le polymère peut alors s'associer sélectivement avec des espèces anioniques et être ainsi un excellent agent de floculation et former des complexes polyanion - polycation.

Au pH supérieur à 6,5, le nombre de fonction amine libre devient suffisamment élevée pour induire un association des chaînes. Les groupements ne sont plus ionisés et le chitosane se précipite (**Crini et al., 2009**).

Par conséquent, la solubilité du chitosane varie en fonction du degré de désacétylation DDA, la méthode de la désacétylation mise en œuvre et la distribution des groupements N-acétyl sur la chaîne polymérique (**Domard, 1987; Aiba, 1991; Rinaudo et al., 1999**).

II.6.4. La cristallinité:

II.6.4.1. La structure cristalline de la chitine:

La chitine possède une structure cristalline très ordonnée. On la retrouve sous trois formes polymorphes (α , β et γ) qui diffèrent selon l'arrangement des chaînes dans la région cristalline (**Tableau II.2**) et qui impliquent différents réseaux de liaisons hydrogène (**Duarte et al., 2002**).

La chitine α est la forme la plus abondante et semble aussi être la plus stable puisque les chitines β et γ peuvent être transformées en chitine α par des traitements appropriés (**Rudall, 1963; Rudall, 1973; Saito et al., 1997**). **Blackwell** a suggéré en 1988 que la chitine γ soit un mélange distordu de chitines α et β plutôt qu'une troisième vraie forme polymorphe.

Tableau II.2: Arrangements des chaînes dans les trois formes de chitine.

forme	arrangement des chaînes	schématisati on	maille
Chitine α	Antiparallèle	$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	orthorhombique
Chitine β	parallèle	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	monoclinique
Chitine γ	deux parallèles pour un antiparallèle	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	

Ces chaînes, sous forme d'hélice, sont toutes dirigées suivant le même axe et donnent lieu à trois allomorphes distincts:

A. La chitine α : les chaînes sont disposées de façon antiparallèle, ce qui donnent naissance à de nombreux ponts hydrogène, ceci conduit à la rigidité et la faible réactivité de la chitine α . L'analyse par spectroscopie de diffraction des rayons X met en évidence une structure cristalline de type orthorhombique (**Rudall, 1969; Sannan et Kurita, 1976**).

B. La chitine β : les chaînes sont parallèles entre elles. Les ponts d'hydrogène sont inexistants, ce qui confère à la chitine β des propriétés de solubilité et de caractère hydrophile dans l'eau. La chitine β est cristallisée dans une maille monoclinique.

C. la chitine γ : l'alternance de deux chaînes parallèles pour une antiparallèle est supposée (Keddou, 2008).

II.6.4.2. La structure cristalline du chitosane:

Le chitosane se cristallise dans le système orthorhombique. **Samuels (1981)** propose pour le chitosane deux types de cristallinité différents : le **type I** du chitosane correspond à un faible degré de désacétylation et plus désordonné et le **type II** correspond à un fort degré de désacétylation et moins désordonné (Keddou, 2008).

II.7. Les propriétés du chitosane: (Rudall, 1969; Sannan et Kurita, 1976; Athins, 1984; Muzzareli, 1986)

II.7.1. Propriétés biologiques:

Ø biodégradable et biorésorbable assurées par des enzymes hydrolysant le chitosane en oligomères (Hasirci et al., 2001; Chen et al., 2004; Liu et al., 2005).

Ø biocompatible (absorbante, non fermentescible) (Ueno et al., 2001) importance fondamentale pour son utilisation thérapeutique potentielle (Rinova, 1996).

Ø non toxique (Rao et al., 1997).

Ø bioactif (antimicrobienne, antifongique, anti tumorale, anti cholestérol, anticoagulante) (Kornprobst, 2005)

Ø mucoadhésive : facilite les absorptions intracellulaires.

II.7.2. Propriétés physico-chimiques :

Ø structure D-glucosamine semi-cristalline

Ø aminopolysaccharide linéaire

Ø teneur en azote élevée

Ø capacité à former des liaisons hydrogène (pouvoir gélifiant)

Ø réactivité des groupements amine

Ø base faible (caractère nucléophile de la fonction amine) (pKa=6.3)

Ø insolubles dans les solvants organiques

Ø conductivité ionique

Ø solubles dans les solutions acides diluées

Ø nombreux groupements réactifs (activation chimique)

II.7.3. Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide :

- Ø polyamine cationique (interaction avec des molécules anioniques)
- Ø forte densité de charge.
- Ø excellent flocculant Ses bonnes propriétés chélatantes autorisent des applications dans le traitement des eaux usées. Ses groupements amine libres sont en effet capables de fixer tous les métaux de transition et les radionucléides (**Piron et al., 1997; Domard et al., 2000**).
- Ø propriétés d'encapsulation.
- Ø matériaux pour l'isolation de la biomolécule.

II.8. Applications du chitosane:

1- Les propriétés particulières du chitosane sont liées essentiellement à la présence de la fonction amine portée par le carbone numéro 2. Elles sont de deux types:

- à pH acide où il est soluble, le chitosane porte de nombreuses charges positives. Il est donc un bon agent de floculation et un bon agent de coagulation. Il peut interagir avec des molécules chargées négativement (les acides gras, les protéines ...) (**Fang et al., 2001**) et former ainsi des complexes polyanions-polycations. Cette propriété lui ouvre de multiples applications notamment dans le domaine de traitement des eaux.
- à pH plus élevé (>6,5), le chitosane perd ses charges positives, le doublet électronique de l'azote est libre. Ces doublets libres et la présence de nombreux atomes d'oxygène dans le chitosane lui permettent de se comporter comme un excellent complexant, en particulier des métaux lourds. Il est donc utilisé pour la purification des eaux, par exemple pour la récupération de métaux dans les effluents industriels (**Nugraha , 2006**).

2- La chitine est hydrolysée par les lysozymes ce qui n'est pas le cas du chitosane. Ce dernier peut alors transiter sans adsorption dans tout l'appareil digestif. Il est utilisé comme ballast pour le transit intestinal et pour son activité hypocholestérolémiante. Le chitosane piège le cholestérol apporté par l'alimentation et évite son absorption dans la paroi intestinale. Par conséquent, il est de plus en plus introduit dans les produits amaigrissants (**Muzzarelli, 1996**).

3- Le comportement polyélectrolytique du chitosane ouvre la porte, en traitement des eaux, à de nombreuses applications environnementales notamment dans le domaine de la coagulation-floculation et de l'adsorption (**Crini et al, 2009**).

III.1.Introduction:

La coagulation-floculation apparaît, de plus en plus, comme non seulement un procédé de clarification mais également comme un traitement d'élimination spécifique capable, dans une certaine mesure, de rivaliser avec des traitements plus coûteux comme l'adsorption sur charbon actif (**Fiessinger, 1980**) ou l'oxydation par l'ozone (**Mouchet, 1991**).

Les procédés physico-chimiques de traitement et d'épuration des eaux utilisant des produits chimiques sont efficaces mais posent de sérieux problèmes environnementaux et de santé (**Shih et al., 2001; Zhong et al., 2009**). La demande du public en matières de produits renouvelables et biodégradables croît avec la sensibilisation à la protection de l'environnement, les matériaux d'origine animale comme le chitosane apparaissent porteurs de solutions.

Louis Pasteur était la première personne qui a découvert la présence des floculants dans un système de micro-organisme (**Gong et al., 2008**). D'autres études ont établi l'existence d'une corrélation entre l'accumulation des biofloculants extracellulaires et l'agrégation des cellules (**Jie et al., 2006**). Un certain nombre de micro-organismes, y compris des algues, des bactéries, des actinomycètes et des mycètes, ont été employés pour produire des biofloculants (**Takagi et Kadowaki, 1985 ; Zhang et al., 1999 ; Huang et al., 2005**).

L'usage de biofloculant est encouragé, vu que la plupart des floculants chimiques (les sulfates d'alumine et ferreux) ont montré des effets secondaires à la santé des personnes et contribuent à la dégradation de l'environnement (**Zhang et al., 2008**). Grâce à leurs caractéristiques, telles que la sûreté, la biodégradabilité et l'absence de la pollution secondaire, ces biofloculants peuvent remplacer les floculants chimiques (**Li et al., 2008**).

III.2.Principe de la coagulation/floculation :

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser, il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration (**Cardot, 1999**) (**Figure III.1**).

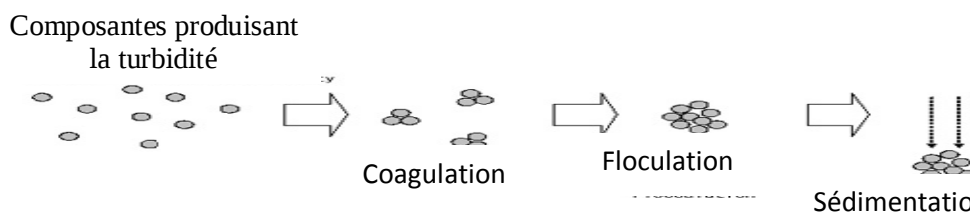


Figure III.1. Processus de coagulation-floculation et de sédimentation

III.2.1. Les particules mises en jeu:

La turbidité d'une eau est due à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation, en effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1m en chute libre peut être de plusieurs années (**Tableau III.1**) (**Regina et Saskatchewan, 2000; Peterson, 2001**).

Les matières existantes dans l'eau peuvent se présenter sous les trois états (**Hernández, 2006**): état de suspension qui regroupe les plus grosses particules, état colloïdal, et état dissous de sels minéraux et de molécules organiques. En fait, cette classification recouvre celle de la taille des particules concernées, intuitivement, on sait que les particules les plus difficiles à éliminer sont les plus fines.

A cette notion de dimension, s'ajoutent deux autres encore plus importantes qui sont celles du rapport surface/volume des particules colloïdales qui leur confère des propriétés d'adsorption très prononcées, et celle de leur charge électrique de surface. Ces charges, souvent négatives, engendrent des forces de répulsion inter- colloïdales.

Tableau III.1: temps de chute des particules de différentes tailles

Diamètres des particules	Type de particules	Temps de chute pour 1m d'eau
10mm	Gravier	1seconde
1mm	Sable	10secondes
0,1mm	Sable fin	2minutes
10µm	Protozoaires, algues et argile	2heures
1µm	Bactéries, algues	8jours
0,1µm	Virus, colloïdes	2ans
10nm	Virus, colloïdes	20ans
1nm	Virus, colloïdes	200ans

III.2.2.Déstabilisation de l'état de dispersion (coagulation):

Pour expliquer la déstabilisation des particules colloïdales (Desjardins, 1982), 04 mécanismes de base sont distingués :

1. le principe de la compression de la double couche, appelé communément la coagulation électrostatique.
2. l'adsorption et la neutralisation des charges.
3. l'emprisonnement ou l'encapsulation des précipités.
4. l'adsorption sur une chaîne polymérique associée à un pontage ou réticulation entre les particules.

III.2.3.Floculation:

Différentes thèses s'affrontent sur la frontière entre coagulation et floculation et nombreuses sont celles qui considèrent que la coagulation implique seulement la déstabilisation de la suspension colloïdale, alors que la floculation intervient immédiatement dans les premières collisions irréversibles pour former les microflocs homogènes (même particule) ou hétérogènes (particules différentes) (Crini et Badot, 2008), la formation des flocons continue durant la floculation (Crini et al., 2009)..

Par ailleurs, la théorie des ponts chimiques propose que la molécule de polymère soit attachée à la particule colloïdale par un ou plusieurs sites (Teramoto, 1993; Franchi et al., 2003). L'attachement résulte d'une attraction coulombienne si le polymère et la particule ont des charges opposées, ou d'un échange des ions, s'ils ont des charges de même signes (Franchi, 2003).

III.2.4.Les coagulants et les floculants:

Récemment, plusieurs types de coagulants et de floculants inorganiques sous formes de polymères ont été développés et sont maintenant largement utilisés en Chine, au Japon, en Russie et en Europe de l'Est (Wang et al., 2004). D'autres recherches montrent que l'utilisation de polymères d'origine biologique est une avenue forte prometteuse.

On définit:

v Coagulant : une substance chimique comme l'alun qui cause l'agglomération des particules fines et permet de former un précipité gélatineux dans l'eau à traiter pouvant ensuite être retiré.

v Floculant : un polymère qui emprisonne les matières colloïdales agglomérées et forme ainsi des flocons volumineux qui se déposent par gravité. Il est ajouté après la coagulation pour augmenter davantage la taille et la cohésion des flocons.

III.2.4.1. Les coagulants et les flocculants chimiques:

Plusieurs agents chimiques peuvent être employés dans le procédé de coagulation-floculation. Actuellement les sels métalliques sont indéniablement les coagulants les plus utilisés dans le monde.

III.2.4.1.1. Les coagulants de type sels métalliques:

A. Les sels d'aluminium ou aluns ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$):

B. Les sels de fer: le chlorure ferrique (FeCl_3), le chlorosulfate ferrique (FeSO_4Cl) et le sulfate ferreux ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

III.2.4.1.2. Les coagulants de type sels métalliques polymérisés:

Le chlorure de polyaluminium (PACl) est celui dont l'usage est le plus répandu dans le traitement des eaux (Wang et al., 2004).

III.2.4.1.3. Les flocculants minéraux:

Le principal agent flocculant, d'origine minérale, employé dans le domaine du traitement des eaux est la silice activée. Ce composé offre de bons rendements lorsqu'il est associé au sulfate d'aluminium en eau froide. Un inconvénient accompagne son utilisation: il doit être préparé juste avant son utilisation, vu sa faible stabilité (Degrémont, 2005).

III.2.4.1.4. Les flocculants de type polymères (polyélectrolytes) synthétiques:

De manière générale, ce sont des composés de haut poids moléculaire 10^4 - 10^6 Da de types anioniques (les acides polyacryliques, polyvinylsulfoniques, les copolymères acrylate-acrylamide), cationiques (les polyéthylèneimines, le chlorure de poly-(diallyl ammonium), le chlorhydrate de polyvinylammonium.) ou non ioniques (Le poly (acétate de vinyle (PVAc)).

III.2.4.2. Les coagulants et flocculants biologiques:

Des études ont relevé que les coagulants à base d'aluminium, de fer et même les polymères synthétiques présentent un inconvénient important : leur toxicité probante pour l'environnement. Cela a donc poussé quelques chercheurs à investiguer la possibilité d'utiliser des composés d'origine naturelle pour réaliser le procédé de coagulation-floculation (Ndabigengesere et Narasiah, 1998).

III.2.4.2.1. Les coagulants d'origine naturelle:**v Extrait de graines de Moringa olfeifera:**

Cette technique de purification de l'eau était déjà employée au siècle dernier par les femmes soudanaises (Jahn, 1988). Ainsi, en extrayant dans une solution aqueuse le contenu des graines séchées de Moringa olfeifera, une plante tropicale appartenant à la famille des Moringaceae, on obtient un coagulant aux propriétés fort intéressantes. Il existe une

quarantaine de variétés de cette plante, certaines affichant de meilleures performances dans le traitement des eaux usées (**Ndabigengesere et Narasiah, 1998**). Plusieurs études montrent que cet extrait de plante offre de bons rendements pour réduire la turbidité, la présence de microorganismes, la dureté de l'eau et enfin améliore le conditionnement des boues. La molécule active responsable des propriétés coagulantes est une protéine dimérique cationique de 13KDa.

III.2.4.2.2.les floculants naturels: sont des polymères hydrosolubles d'origine animale ou végétale. Généralement non ioniques, ils peuvent être modifiés chimiquement. Leur poids moléculaire est plus faible que celui des polymères de synthèse, ce qui leur confère de moins bonnes propriétés de floculation. Leur intérêt réside dans leur caractère "naturel", non toxique et biodégradable (**Yves, 2000**) comme: alginates, amidons, jus de castus, chitosane.

III.3.Les avantages et les inconvénients d'utilisation du chitosane dans les procédés de coagulation-floculation (Crini et al., 2009):

Ø Les avantages:

- biodégradable et pratiquement non toxique pour l'humain et les écosystèmes;
- le produit ne colmate pas les filtres à sables, mais participe plutôt à l'amélioration de la filtration : il agit comme une couche filtrante supplémentaire) (**Crini et al, 2009**).
- les boues produites sont beaucoup plus biodégradables que les boues métalliques; elles sont plus facilement digérées par les micro-organismes et peuvent être utilisées pour stimuler la croissance des plantes (**Crini et al, 2009**).

Ø Les inconvénients:

- l'utilisation du chitosane est plus coûteuse comparativement aux sels métalliques.
- le chitosane serait hautement toxique pour la truite arc-en-ciel selon l'étude de **Bullock et al. (2000)**. La mort survient après 24h, 6jours et 14jours d'exposition pour des concentrations respectivement de 0,75ppm, 0,075ppm et 0,019ppm en chitosane acidifié.

IV.1. Objectif:

Ce travail réside dans la mise en évidence de la performance du chitosane comme biocoagulant-biofloculant dans le processus d'épuration des eaux, pour cela le premier pas a été consacré à la préparation du chitosane par désacétylation chimique de la chitine. Selon la bibliographie, ce traitement est souvent réalisé dans une solution d'hydroxyde de sodium concentrée (40-50 %), à température de 110-115°C, durant quelques heures en atmosphère inerte et en présence d'un réducteur NaBH_4 (No et Meyers, 1995), cependant, du point de vue environnemental, cette méthode consomme de l'énergie, pour cela, il a été adopté une désacétylation à température ambiante, dans un milieu alcalin à 40% en NaOH, sans agitation , en augmentant le facteur du temps jusqu'à plus de un mois.

Dans la deuxième partie, une série de biofloculants a été caractérisée et testée, à différentes doses, dans le processus de traitement des eaux issues de lavage des filtres, l'évaluation avait lieu en mesurant la turbidité, conductivité, pH et le temps de filtrabilité de surnageant à différent temps de prélèvement.

Les tests de coagulation-floculation, effectués sur l'eau de lavage, ont été refaits avec la même série, et nous avons analysé le surnageant de chaque solution, à titre comparatif avec les eaux de lavage sans traitement, et la norme des eaux potables suivie par la station.

IV.2. Matériels et produits:

IV.2.1.Présentation générale de TAKSEBT, T.O:

IV.2.1.1.Historique:

La station de TAKSEBT est entrée en service en Mai 2007. Elle a été dimensionnée pour traiter un débit maximal d'eau **616 000 m³/J**.

L'eau qui alimente la station de pompage vers la station de traitement arrive gravitairement du barrage TAKSEBT qui est situé sur l'Oued Aissi, affluent du Sebaou dans la willaya de Tizi-Ouzou, à environ 7km au sud-est de la ville de Tizi-Ouzou et 100 km à l'est de la ville d'Alger, il est alimenté à son tour par l'oued AISSI et de l'oued Bougdoura.

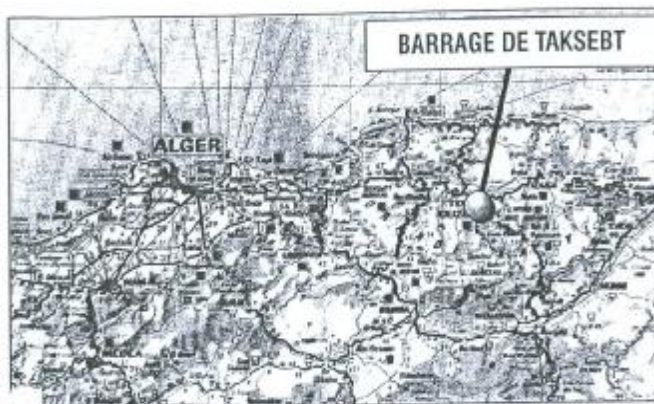


Figure IV.1: Localisation du barrage de Taksebt (Tizi-Ouzou)

La station de traitement des eaux de surface se situe à environ 8Km du barrage de Taksebt. Elle occupe une superficie de 34Hectares comportant:

Pour la chaine de traitement de l'eau:

- Un ouvrage d'entrée (arrivée de l'eau brute) (figure IV.2): chambre de dissipation et chambre de mélange.
- décantation: ouvrage de répartition; décanteurs Pulsatube (figure IV.3); canal d'eau décantée.
- filtration: filtre Aquazur V(figure IV.4), bâtiment d'exploitation des filtres; canal d'eau filtrée.
- Eau traitée: cuves de contact et deux réservoirs d'une capacité de 38000m^3 .

Pour le traitement des boues:

- Traitement des eaux de lavage: dessableurs (figure IV.5); bâches de reprise des eaux de lavage
- Épaississement: bassins d'équilibre; épaisseurs.

Pour la préparation et dosage des réactifs:

- Bâtiment chaux; acide sulfurique; sulfate d'alumine; permanganate de potassium; chloration; charbon actif en poudre CAP; polymère eau et boue.

En plus, un bâtiment administratif, contenant un laboratoire d'analyse.

La production nominale de la station de traitement de Taksebt est de $605\,000\text{ m}^3/\text{j}$ (7000l/s) basée sur un approvisionnement en eau brute de $616\,000\text{ m}^3/\text{j}$

Débit d'eau brute: $616000\text{ m}^3/\text{j}$

Volume des boues extraites des clarificateurs : $7\,400\text{m}^3/\text{j}$

Volume des boues extraites des filtres : $3\,600\text{m}^3/\text{j}$

Production d'eau traitée: $605\,000\text{m}^3/\text{j}$



Figure IV.2: Ouvrage d'entrée



Figure IV.3: les décanteurs



Figure IV.4: filtre à sable



Figure IV.5: dessableur



Figure IV.6: un décanteur à l'état d'évacuation de la boue

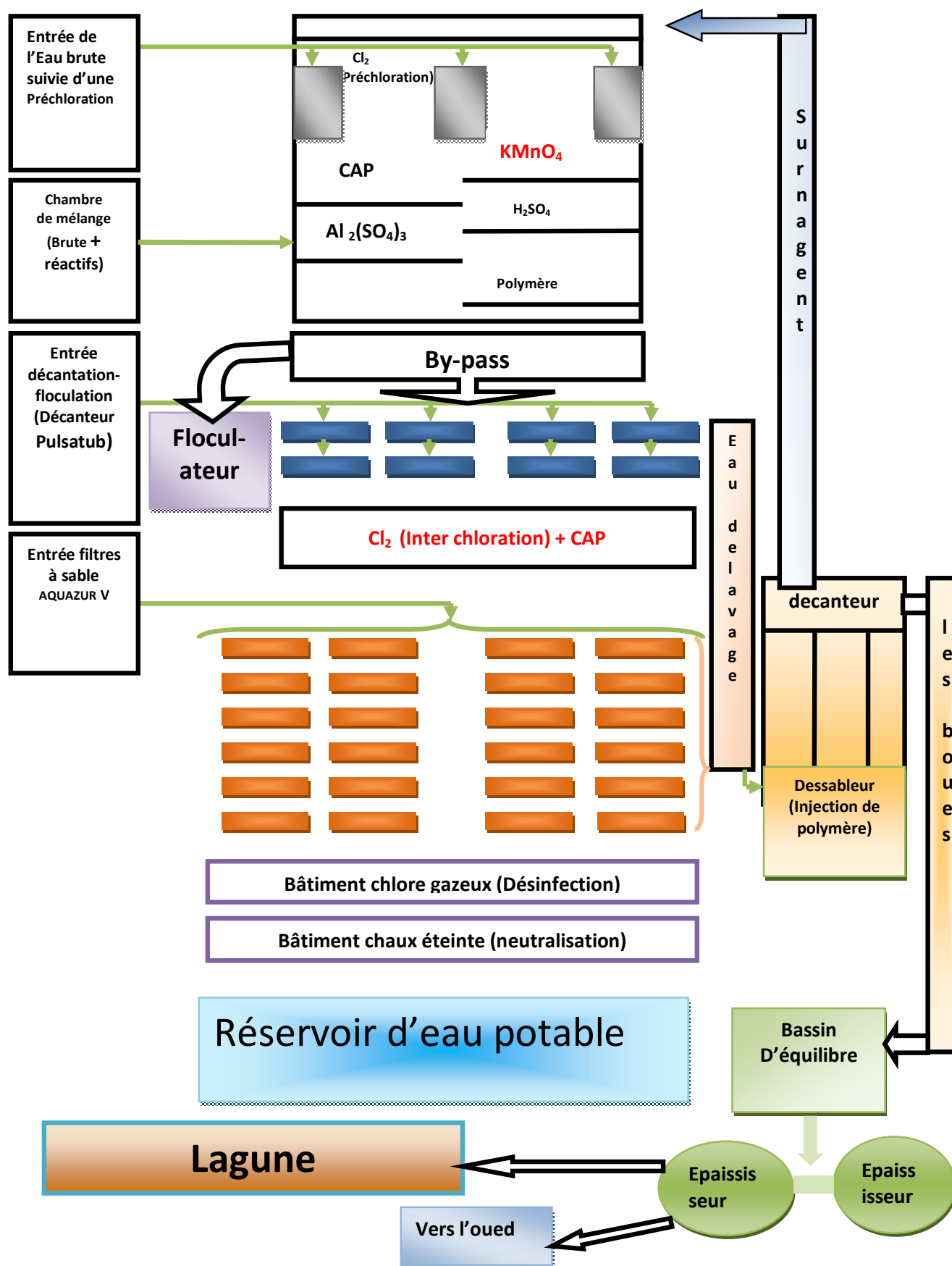


Figure IV.7.Schéma Générale de l'usine de traitement d'eau potable de la station
TAKSEBT

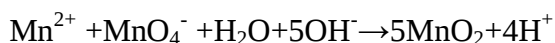
IV.2.1.2. Chaîne de traitement (figure IV.7):

L'eau brute provenant du barrage TAKSEBT, subit un traitement éventuel avant acheminée vers la station de pompage d'arriver:

1. L'arrivée de l'eau brute à la station se fait dans la chambre de dissipation : elle subit une chute par dessus d'un déversoir afin d'assurer un niveau minimum et un volume tampon capable de tranquilliser l'arrivée de l'eau brute, l'eau surnageante des desableurs est également retournée dans cette chambre.

2. L'eau brute passe ensuite à travers la chambre de mélange, un temps de contact suffisant pour assurer le mélange homogène des réactifs ajoutés :

- Le permanganate de potassium pour limiter la présence de manganèse et/ou contrôler la charge biologique :



- Le charbon actif en poudre (CAP) pour le contrôle du gout et des odeurs.
- Le sulfate d'alumine, un coagulant facilite la clarification dans les décanteurs.
- L'acide sulfurique pour l'ajustement du PH pour optimiser la coagulation.
- Un polymère pour assurer une bonne floculation et décantation des floes dans les Pulsatube.

3. En sortie de la chambre de mélange, l'eau est répartie dans les décanteurs depuis le canal de répartition ; L'ajout de polymère en amont des décanteurs, sur les déversoirs de l'ouvrage de répartition, permet la concentration des MES en floes plus facilement décantables mais les particule colloïdales ne peuvent être décanter efficacement que si elles entrent en contact entre elles pour former des floes de plus grande taille, les contacts entres ces particules sont autant plus fréquents que leur concentration est grande dans l'eau, c'est le principe de base des décanteurs à lit de boues, dont fait partie le pulsatube et pour un meilleur contact, le lit de boue reste en expansion et l'entrée d'eau est pulsée non permanente

4. L'eau venant des décanteurs est repartie entre les 24 filtres, où elle est filtrée gravitairement, elle passe à travers un lit filtrant constitué de sable, les matières en suspension sont retenues dans les espaces intergranulaires ; l'eau filtrée est ensuite collectée dans un canal et dirigée vers les cuves de contact de chlore (la post chloration). La rétention des matières solides continues dans l'eau provoque une obstruction progressive des interstices existant entre les éléments constitutifs de la matière filtrante, c'est donc le colmatage de filtre, et il doit être nettoyé pour le remettre en service

5. Après l'injection du chlore à l'eau filtrée (post chloration), des cuves de contact débouchent sur le réservoir pour assurer un stockage avant distribution, et pour limiter le pouvoir corrosif de l'eau, de la chaux est injectée.

Les eaux étudiées, dans ce présent mémoire, représentent les eaux de lavage : les filtres subissent un cycle de lavage automatique pour éliminer les particules capturées, la production de l'eau filtrée est interrompu pendant la phase de lavage, ce dernier se fait à l'eau et à l'air, en contre courant ; l'eau de lavage ,chargée, passe à travers le dessableur, les sables collectés sont pompés vers le bassin d'équilibre, du polymère est injecté afin de faciliter la décantation et l'eau clarifiée sera recyclée en tête de station dans la chambre de dissipation (ouvrage d'arrivée).

IV.2.1.3.Traitement des eaux de lavage:

Avant que l'eau filtrée ne se dégrade (par modification de la turbidité, du pH et de la conductivité), les filtres subissent un cycle de lavage automatique pour éliminer les particules capturées. La fréquence de ce processus dépend de la concentration en MES, du débit d'eau et la nature de la granulométrie du matériau filtrant. Ce cycle passe par 04 étapes:

- vidange du filtre.
- lavage avec un mélange d'eau et d'air à contre courant.
- lavage avec de l'eau à grand débit.
- Maturation.

L'eau de lavage passe d'abord à travers deux pièges à sable, qui permettent de retenir le sable de filtration, éventuellement, emporté lors du lavage.

L'eau est ensuite dirigée vers les bâches de reprise des eaux de lavage où le polymère boue est injecté; Ces bâches fonctionnent suivant le cycle suivant:

- Remplissage en eau sale: c'est la seule étape pendant laquelle l'eau de lavage est admise;
- Décantation: les boues se déposent au fond du l'ouvrage (décanteur);
- Récupération des eaux surnageantes: l'eau est collectée vers une bêche et pompée vers l'ouvrage d'entrée
- Extraction des boues: les boues sont pompées vers le bassin d'équilibre (c'est une étape qui permet d'homogénéiser la boue) puis les pompées vers l'épaississeur.

IV.2.2. Matériels utilisés au niveau de la station Taksebt:

- ≈ pH Mètre WTW avec terminal 730 et électrode en verre;
- ≈ Conductimètre, WTW avec terminal 740;
- ≈ Turbidimètre Merck 1500 P avec une cuvette de verre incolore de 50mm de diamètre;
- ≈ Balance analytique OHAUS AdventurerPro;
- ≈ Étuve réglable BINDER.
- ≈ Four à moufle (30-3000°C) (NABERTHERM, more taan heat);
- ≈ Spectrophotomètre Hach-lange;
- ≈ Jar-test à six béchers lovibond;
- ≈ Rampe Santorius;
- ≈ Filtre en acétate de cellulose (0,45µm de diamètre des pores);
- ≈ Chronomètre;
- ≈ Micropipette (100-1000µl);
- ≈ Verreries: béchers, pipettes, erlenmeyers. Capsule en porcelaine, dessiccateur, pissette...

IV.2.3. Matériels utilisés au laboratoire UMMTO:

- ≈ Étuve réglable MEMMERT.
- ≈ Spectrophotomètre FTIR, Shimadzu, (M8400 dans la plage de 400-4000 cm⁻¹ sur de KBr).
- ≈ Conductimètre WTW (Cond 1970i)
- ≈ Agitateur magnétique MR3001 K.
- ≈ Verreries courantes de laboratoire: fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, éprouvettes, tubes à essai, flacons, burettes, pissettes.....

IV.2.4. Produits utilisés au laboratoire UMM TO:

- ≈ Hydroxyde de sodium NaOH 99-100% BIOCHEM, Reidel-de haen;
- ≈ Acide acétique 35-37% Chemopharma.
- ≈ Chitines:
 - Chit1: chitine extraite chimiquement d'un mélange de crustacés (crabes et crevettes) achetés dans un marché de Toulouse, France;
 - Chit2: chitine extraite biologiquement des carapaces de crevettes *parapenaeus longirostris* pêchées sur le littoral Algérien (lavées, séchées puis broyées) (Arbia, 2010)

- ≈ Flocculant synthétique: polymère anionique commercial AN 910 et numéroté G (station).
- ≈ Chitosanes préparés par désacétylation de la chitine (Chit1) dans une solution de NaOH à 40% et numéroté A, B et E tels que:
 - A: chitine désacétylée à 35°C pendant 2jours et sans agitation.
 - B: chitine désacétylée à température ambiante ($25\pm 3^{\circ}\text{C}$) pendant 28jours et sans agitation.
 - E: chitine désacétylée à température ambiante ($25\pm 3^{\circ}\text{C}$) pendant 33jours et sans agitation.
- ≈ Chitosane préparé par désacétylation de la chitine (Chit2) dans une solution de NaOH à 40% et numéroté D tel que:
 - D: chitine désacétylée à température ambiante pendant 33jours et sans agitation.
- ≈ Chitosane commercial (Fluka) préparé par voie chimique à partir des crabes et numéroté F.
- ≈ Chitine préparée au laboratoire (mélange de crabes et de crevettes)

Remarque:

Les chitines purifiées (Chit1 et Chit2) et les chitosanes (A, B, D, E) nous ont été offerts par le laboratoire BIOGEP (ENP, El Harrach)

IV.3. Méthodes expérimentales:**IV.3.1. Préparation des chitosanes (au laboratoire chimie de l'environnement UMMTO):**

La production commerciale du chitosane utilise la chitine provenant des crevettes et des crabes, les deux sources naturelles les plus abondantes. La principale méthode de préparation du chitosane est la réaction de désacétylation en milieu basique, le traitement de la chitine entraîne l'hydrolyse d'un nombre variable de groupements acétyl produisant ainsi du chitosane possédant divers degrés d'acétylation (DA) (Crini et al., 2009). Selon Zemouri,(2008): une désacétylation de 3g de chitine dans 150ml de NaOH à 40% à raison de 1g de chitine/50 ml de base, conduit à la production du chitosane soluble dans acide acétique.

Dans cette étude, il a été adopté pour chacune des chitines (Chit1 et Chit2) une désacétylation de 2g de chitine dans 100ml de NaOH à 10M pendant 30jours à température ambiante et sans agitation. le résidu est lavé, plusieurs fois, à l'eau de robinet jusqu'à

élimination de toute trace de NaOH et puis après filtration à travers un tissu et sous vide rincé avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre, puis séché à l'étuve pendant 6h à 60°C (poids constant).

IV.3.2.Caractérisation des chitines désacétylées:

IV.3.2.1.Test de solubilité des chitines désacétylées:

Le chitosane est insoluble dans l'eau, dans les solutions alcalines concentrées comme diluées, cependant il est soluble dans plusieurs solutions organiques aqueuses largement acides (concentration varient entre 0,25% et 10% au pH<6) par suite de formation des groupements NH_3^+ . L'acide organique le plus couramment employé pour la préparation d'une solution de chitosane est l'acide acétique (**Filar, Wirik, 1978**), en général, ce polymère est parfaitement soluble à un pH d'environ 4, il est aussi soluble dans des solutions diluées (0,15% à 1,1%) d'acide nitrique et chlorhydrique (**Mozzarelli, 1977**).

Dans ce test, 50mg de chitine désacétylée ont été solubilisés dans 50ml d'acide acétique à 1%(v/v).(**Zemmouri,2008**).

IV.3.2.2.Détermination du degré de désacétylation (DDA) des chitosanes employés:

Le pourcentage d'acétylation peut être déterminé par spectrophotomètre infrarouge (IR), par résonance magnétique nucléaire, spectroscopie de masse, dichroïsme circulaire, pyrolyse/chromatographie en phase gazeuse, analyse thermique et titrage des groupements amine (**Roberts, 1992; Shigemasa et al., 1996**). Certaines de ces techniques présentent toutefois des inconvénients au niveau du temps d'analyse, du coût et de l'exactitude.

IV.3.2.2.1.Par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier:

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques (entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1}) des liaisons chimiques entre deux atomes, d'identifier des groupements chimiques présents au sein de molécules (**Leroy, 2006**). Ils représentent les groupements acétamide ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) pour la chitine et les groupements amine ($-\text{NH}_2$) pour le chitosane.

La spectroscopie infrarouge est une technique peu coûteuse qui a l'avantage de permettre l'analyse d'échantillons à l'état solide. Plusieurs méthodes par spectroscopie

infrarouge ne sont toutefois exactes que dans un domaine restreint de degré d'acétylation (Shigemasa et al., 1996). Cela est évidemment relié aux choix erronés des bandes d'absorbance et des lignes de base (Poirier, 2000).

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur des échantillons de chitosane et de chitine mélangés dans du KBr, après séchage dans une étuve réglée à 50°C pendant 24 heures.

D'après Khan et al, (2000) le degré de désacétylation est donné par cette formule:

$$DDA = \left[1 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) * \frac{1}{1.33} \right] * 100 \dots \dots \text{IV. 1}$$

A_{1655} est l'absorbance à la longueur d'onde 1655 cm^{-1} (correspondant au groupement amide I)

A_{3450} est l'absorbance à la longueur d'onde 3450 cm^{-1} (correspondant au groupement hydroxyle).

Le facteur 1.33 représente le rapport (A_{1655}/A_{3450}) pour un chitosane entièrement N-acétylé.

→ Cette méthode a été utilisée pour les chitosanes A, B, D, E et F.

IV.3.2.2.2.Par dosage conductimétrique:

Le dosage conductimétrique a été effectué dans le but de déterminer le degré de désacétylation (DDA) des différents échantillons du chitosane, selon les étapes suivantes: (Yu et al., 1999).

- Solubilisation de 150mg de chaque échantillon du chitosane dans 10ml de HCl 0.1N.
- Ajustement du volume de chaque solution à 200ml avec de l'eau distillée.
- Titration de chaque solution du chitosane, tout en l'agitant, avec une solution de NaOH de 0.1N.
- Mesure de la conductivité de chaque solution après chaque ajout de 0.5ml de NaOH.

Le calcul de DDA se fait selon la formule suivante:

$$DDA = \frac{203(V_2 - V_1)N}{m + 42(V_2 - V_1)N} 100 \dots \dots \dots \text{IV. 2}$$

N est la normalité de la solution de NaOH eq-g/l;

V_1 et V_2 sont les volumes équivalents de NaOH en ml (valeurs tirées du graphe des figures V.3, V.4 et V.5 du chapitre résultats et discussion);

m est la masse de chitosane en g;

203 est la masse moléculaire de monomères acétylé en g/mol;

42 est la différence entre la masse moléculaire de monomères acétylé et masse moléculaire de monomère désacétylé.

Selon **Yu et al., (1999)** et **Alvarenga et al., (2010)**, le dosage conductimétrique peut être considéré comme une méthode fiable pour déterminer le DDA, excepté pour quelques échantillons qui ont un degré de cristallisation élevé (échantillons non soluble dans les acides dilués). C'est aussi une méthode simple et peu coûteuse comparée aux autres méthodes d'analyse. Selon **Alvarenga et al., (2010)**, les résultats obtenus par cette méthode sont similaires aux résultats obtenus par RMN de proton.

Cette méthode a été utilisée pour les chitosanes B, E et F.

IV.3.3. Détermination du poids moléculaire par viscosimétrie:

Selon la bibliographie, Mark-Houwink Sakurada a établi une relation qui détermine la masse moléculaire d'un polymère donné (**Rinaudo et al., 1993**):

$$[\eta] = K * M^a \dots \dots \dots \text{IV.3}$$

K (en dl/g) et a (sans dimension) : des paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

M: le poids moléculaire moyen du polymère (KDa).

$[\eta]$: viscosité intrinsèque (dl/g).

La viscosité intrinsèque du chitosane est déterminée expérimentalement par viscosimètre capillaire en utilisant une pipette ou une burette. C'est une grandeur caractéristique de la taille et de la forme des molécules de soluté.

La méthode est basée sur la mesure du temps d'écoulement d'un même volume de solvant constitué d'acide acétique à 1% ou de solutions de chitosanes entre les deux côtes à l'aide d'un chronomètre. La viscosité relative (η_{rel}) et la viscosité spécifique (η_s) sont déterminées. Pour des solutions suffisamment diluées, la densité de la solution est très voisine de celle du solvant pur et la viscosité relative est exprimée par le rapport:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} * \eta_0 \dots \dots \dots \text{IV.4}$$

L'accroissement relatif de la viscosité, appelé viscosité spécifique (η_s) s'écrit comme suit (**Prud'homme, 1981**):

$$\eta_s = \frac{\eta_{rel} - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} - 1 \dots \dots \text{IV.5}$$

η_s : viscosité de la solution (dl/g.).

η_0 : viscosité du solvant pur (dl/g.).

η_{rel} : viscosité

t: temps d'écoulement de la solution de chitosane de concentration C_i (seconde)

t_0 : temps d'écoulement de solvant pur (seconde)

En divisant la viscosité spécifique par la concentration de la solution de chitosane, on obtient la viscosité réduite:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_s}{C_i} \dots \dots \dots \text{IV.6}$$

C_i : Concentration de la solution de chitosane (g/dl)

η : viscosité intrinsèque (dl/g). Le terme (η_s/C) dépend des interactions hydrodynamiques et thermodynamiques entre les molécules de soluté (**Poirier, 2000**).

Ainsi, pour différentes concentrations de chitosanes (0,1; 0,2; 0,5 et 0,75 g/l), on obtient différentes valeurs de viscosité réduite. La représentation graphique donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

La viscosité intrinsèque peut aussi être déterminée par le biais de la viscosité inhérente (η_{inh}) telle que:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C_i} \dots \dots \text{IV.7}$$

Le tracé des viscosités inhérentes en fonction de concentration de chitosane donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

Du point de vue expérimental, les étapes suivantes ont été suivies:

- Dissoudre 50mg de chitosane dans 50ml d'acide acétique à 1%;
- Effectuer, à partir de la solution mère C_0 :1g/l(ou 0.1g/dl), quatre dilutions pour atteindre des concentrations suivantes (C_1 : 0,075; C_2 : 0,05; C_3 : 0,025; C_4 : 0,01(g/dl)) dans de l'acide acétique à 1%(v/v).
- Verser un volume fixe de chaque solution dans une pipette (la même pipette est utilisée pour tous les échantillons)
- Chronométrer le temps d'écoulement du solvant (CH_3COOH) et de chaque solution fille sur la distance de 9cm.

IV.4.Application des chitosanes dans le traitement des eaux de lavages:

IV.4.1.Test de coagulation floculation:

Dans cette étude, divers chitosanes ont été testés sous formes dispersées, pour cela nous avons solubilisé 50mg de chitosane dans 50ml d'acide acétique à 1%.

Pour chaque solution de chitosanes, différentes doses ont été versées (0,8; 1; 1,2; 1,4 et 1,6ml), dans un bécher contenant 1l d'eau de lavage de turbidité initiale 350NTU, après avoir agité pendant 5 à 10mn.

Nous avons adopté, ainsi, une agitation de 200tr/mn pour la phase de coagulation pendant 3mn, et de 40tr/mn pendant 20mn pour la phase de floculation (**Zemmouri., 2008**).

Dès l'arrêt de l'agitation, nous avons suivi durant la décantation, la cinétique de la turbidité, du pH et de la conductivité chaque minute pendant 5mn puis 10, 15, 20, 30, 45 et 60mn en prélevant des quantités suffisantes de surnagent.

IV.4.2. analyses physico-chimique des eaux:

Différentes prélèvements des eaux de lavage ont été réalisés à partir du même point du bassin de désableur avant injection du polymère anionique.

IV.4.2.1. Mesure de la turbidité: (Rodier et al., 2009)

Ø Principe:

La turbidité d'une eau est la dégradation de la transparence d'un liquide qui due à la présence des particules en suspension, notamment colloïdales: argiles, limons, grains de silice, matières organiques...etc. L'appréciation de l'abondance de ces particules mesure son degré de turbidité. Celui-ci sera d'autant plus faible que le traitement de l'eau aura été plus efficace

Le principe consiste à comparer entre la lumière diffusée et la lumière transmise par l'échantillon d'eau et par une gamme étalon constituée de solutions de formazine (étalon).

Ø Mode opératoire:

Remplir une cuvette de mesure propre et bien essuyée avec du papier hygiénique avec l'échantillon à analyser après homogénéisation et effectuer rapidement la mesure. Il est nécessaire de vérifier l'absence de bulle d'air avant la mesure. La mesure est obtenue directement en NTU (Nephelometric Turbidity Units). La norme suivie est de 5 NTU (**Journal officiel 2011**)

IV.4.2.2. Mesure de la conductivité: (Rodier et al., 2009)

Ø Principe:

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes de platine (Pt) (ou couvertes de noir de platine) de 1cm² de surface maintenues en parallèles et séparées l'une de l'autre de 1cm. Elle est l'inverse de la

résistivité électrique. L'unité de la conductivité est le Siemens par mètre (S/m). Elle s'exprime, généralement, en micro Siemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Ø Mode opératoire:

Rincer plusieurs fois la cellule à conductivité, d'abord avec de l'eau distillée puis en la plongeant dans un récipient contenant de l'eau à examiner; et effectuer la mesure. La valeur limite de la conductivité est de $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ (**Journal officiel 2011**).

IV.4.2.3.Mesure du pH: (Rodier et al., 2009)

Ø Principe:

Le pH est en relation avec la concentration des ions hydrogène $[\text{H}^+]$ présent dans l'eau ou les solutions. La différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence (Calomel KCl saturé). Plongeant dans une même solution, est une fonction linéaire du pH de celle-ci. Le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions H^+ .

Ø Mode opératoire:

Tremper l'électrode dans un bécher contenant une quantité suffisante d'eau à analyser et attendre la stabilisation, puis noter le pH un moment avec une faible agitation. Puis noter le pH. Le pH optimal de l'eau est compris entre 6,5 et 8,5 (**journal officiel 2011**).

Les eaux de lavage avant et après traitement par coagulation-floculation, subissent les mesures suivantes:

- Mesurer la valeur initiale de la turbidité, le pH, et la conductivité
- Evaluer la matière en suspension et le résidu sec
- Effectuer sur le surnageant une analyse quantitative des ions.

IV.4.2.4.Test de filtrabilité: (Rodier et al., 2009)

Ø Principe:

La seule mesure de la turbidité ne permet pas d'apprécier la totalité de la charge véhiculée par les eaux, notamment la charge planctonique des eaux de surface, ainsi que celle qui résulte du processus de traitement (les microflocs), car dans certains cas, elle peut conduire à un colmatage rapide des filtres. Ce test de filtrabilité peut intervenir dans le choix de la dose correspondante à une viscosité la plus faible de coagulant (sulfate d'alumine) et/ou de floculant (polymère anionique) utilisé. En plus, il permet d'évaluer la résistance spécifique de la boue.

Ø Mode opératoire:

Mesurer, à l'aide d'un chronomètre, le temps(en seconde) nécessaire pour filtrer un volume fixé d'échantillon d'eau traitée (200ml) sur un filtre en acétate de cellulose. Les valeurs obtenues sont comparées à celle de l'eau distillée (évalué à 12 sec)

IV.4.2.5.Détermination de la matière en suspension (MES):**Ø Principe:**

La matière en suspension est celle éliminée par filtration. À l'aide d'un équipement de filtration sous vide ou sous pression (la rampe), l'échantillon est filtré sur un filtre taré.

Le filtre est ensuite séché à 105°C et la masse du résidu retenu sur le filtre est déterminée par pesée.

Ø Mode opératoire:

Filtrer 150ml d'eau distillée sur un filtre pour vérifier les pertes de charge, le sécher dans l'étuve à 105°C; Filtrer un volume V (10ml) de l'échantillon sur le filtre précédent, le remettre dans l'étuve à 105°C pendant 1heures et demi, le peser après refroidissement.

La teneur en milligrammes de matières totales en suspension par litre d'eau est donnée par l'expression:

$$MES = (m_2 - m_1) * \frac{1000}{V} \dots\dots IV. 8$$

m_1 et m_2 les masses de papier filtre avant et après séchage;

V est le volume de l'échantillon en ml.

IV.4.2.6.Détermination du résidu sec (Rs) à 105°C:**Ø Principe:**

Si l'eau est filtrée antérieurement à la mesure, le résidu correspond aux matières dissoutes et matières colloïdales (minérale et organique) et le principe est le même que celui des MES.

Ø Mode opératoire:

Récupérer le filtrat de l'échantillon, mettre 50ml dans une capsule tarée et sécher dans l'étuve à 105°C pendant 1heure et demi, la peser après refroidissement au dessiccateur. La différence des masses de la capsule nous donne l'estimation de la teneur en matière dissoute:

$$Rs = (m_2 - m_1) * \frac{1000}{V} \dots\dots IV. 9$$

m_1 et m_2 les masses de la capsule vide et après séchage(g);

V est le volume d'eau (50ml).

IV.4.2.7.Détermination de la matière minérale Mm à 525°C:**Ø Principe:**

Le résidu à 525°C permet d'estimer la teneur en matière minérale (les sulfates, chlorures, Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe_{total} ... etc.) et aussi la teneur en matières organiques est déduite par la différence avec le résidu à 105°C.

Ø Mode opératoire:

Introduire une quantité de 50ml de filtrat d'eau de lavage dans une capsule tarée, la mettre dans l'étuve à 105°C pendant 1heure et demi, ensuite la peser après refroidissement, puis la remettre dans le bloc chauffant à 525°C pendant 4heures.

La teneur en milligrammes de ce qui est considéré comme matières minérales par litre d'eau est donnée par l'expression:

$$Mm = (m_3 - m_1) * \frac{1000}{V} \dots \dots IV. 10$$

- m_1 la masse de la capsule vide,

- m_3 la masse de la capsule pleine après minéralisation à 525°C.

Matière Organique(MO)=Rs-Mm dans le filtrat.

Cette partie rassemble les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude, ainsi que les interprétations et discussion.

V.1. Test de solubilité des chitines désacétylées:

La solubilité des chitines désacétylées (préparées au laboratoire) dans de l'acide acétique à 1% est présentée dans le tableau V.1 suivant;

Tableau V.1: Test de solubilité des chitines désacétylées et du chitosane commercial F.

Solvant	Chit 1	Chit 2	Chitosane F
Acide acétique 1%	Insoluble	Insoluble	Soluble

Le produit commercial (F) est soluble dans de l'acide acétique à 1%, tandis que les chitines désacétylées obtenues sont insolubles dans le solvant approprié pour le chitosane, ceci est peut être dû à la procédure adoptée. La solution de NaOH préparée n'est pas de 40% en masse mais elle est de 40% en masse/volume car nous avons pesé 400g de NaOH puis dissout dans 1000ml d'eau distillée. La teneur en NaOH à 40% (masse/volume) est de 10M inférieure à celle calculée dans la solution basique à 40% en masse et qui est de 14,3M.

Avec une faible concentration en NaOH (<14M) la réaction de désacétylation n'a pas eu lieu, au delà de 30 jours à température ambiante. La désacétylation de la chitine nécessite alors l'utilisation d'une solution de NaOH à 40% en masse.

V.2. Détermination du degré de désacétylation DDA des chitosanes :

V.2.1. Par spectroscopie FTIR:

Le spectre IR constitue une méthode de choix pour le suivi de la conversion de la chitine en chitosane. Il est possible de mettre en évidence l'apparition ou la disparition de certaines bandes de façon très significatives (**Keddou, 2008**).

La figure V.1 représente les spectres infrarouges des chitosanes (A, B, E) et de la chitine préparée (mélange de crabes et de crevettes).

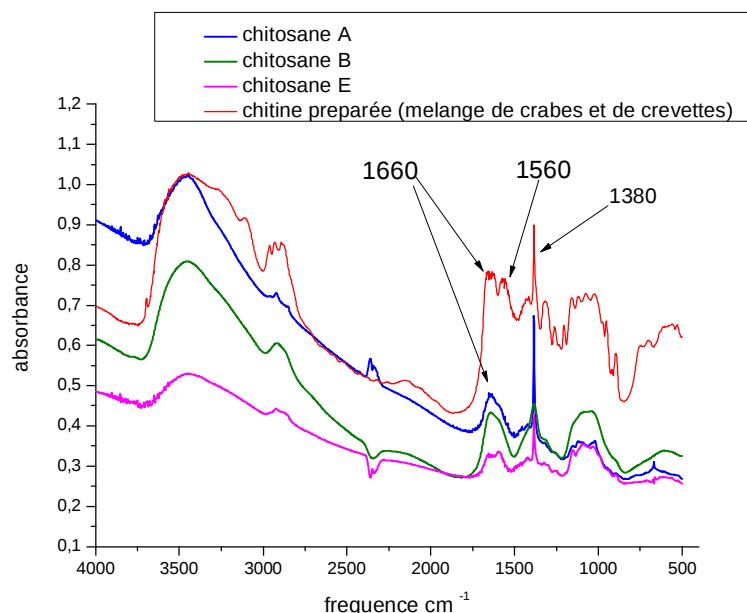


Figure V.1: Spectre IR de la chitine et ses dérivés (A, B, E)

Les principales bandes des spectres Infrarouge (chitosanes et chitines) sont représentés dans le tableau V.2.

Tableau V.2: Les principales bandes du spectre Infrarouge des chitosanes et de chitine.

Bandes d'absorbance (cm^{-1})	Attribution
500-900	Région sensible à la structure
1010	Vibration d'élongation C-N
1030	Vibration d'élongation C-O-C du cycle glucosidique
1090	Vibration d'élongation du -O-H
1380	Vibration de déformation symétrique de $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$
1660	Vibration de valence C=O (amide I)
1560*	Vibration de déformation de la liaison N-H (amide II)
2930 et 2860	Vibration d'élongation de $-\text{CH}$ et $-\text{CH}_2$
3100-3500	Vibration d'élongation de $-\text{NH}$ et $-\text{OH}$, incluant les liaisons d'hydrogène.

*: se trouve dans la chitine seulement

La fréquence des régions carbonyle C=O des amides I et II (pour la chitine et le chitosane) située entre 1600 et 1500cm^{-1} est de grande importance (Rinaudo, 2006).

La bande d'absorbance à 1660cm^{-1} de l'amide I dans le spectre de la chitine est toujours présente dans les spectres des chitosanes, ce pic est dû aux liaisons hydrogène entre les groupements C=O et les groupements N-H des chaînes voisines (Cérendas et al., 2004).

La bande d'absorbance de l'amide II située à 1560cm^{-1} est caractéristique des groupements N-acétyl de la chitine, cette bande disparaît dans les spectres des échantillons A, B et E. Cela signifie que les chitines désacétylées ont été converties en chitosanes.

La figure V.2 représente les spectres infrarouges des chitosanes D, E et F: Ces chitosanes sont presque identiques entre eux puisque les trois spectres sont semblables, ils sont aussi identiques aux chitosanes A et B. En effet, la source de chitine, le mode d'extraction et les conditions de désacétylation n'influent pas sur le résidu préparé.

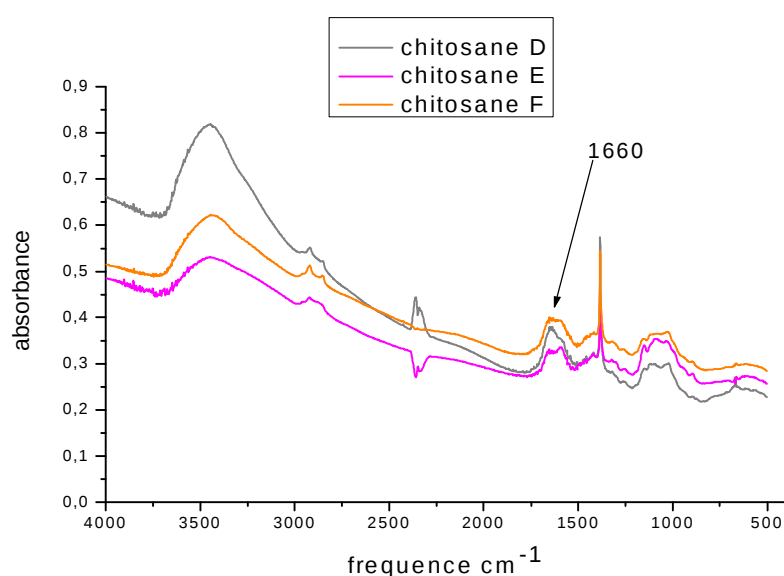


Figure V.2: Spectre IR des chitosanes (D, E, F)

Le calcul du degré de désacétylation DDA confirme ce résultat, en effet les valeurs rassemblées dans le tableau V.3 sont proches aux erreurs de calcul près ($\approx 80\%$).

Tableau V.3: pourcentage de DDA obtenus par spectroscopie infrarouge

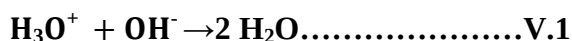
Chitosane s	A	B	D	E	F
DDA (%)	71,42	81,24	82,12	77,94	79,68

V.2.2. Par dosage conductimétrique:

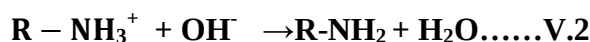
La mesure de la variation des conductivités permettent de tracer les courbes présentées dans les figures (V.3;V.4;V.5). Chacune de ces courbes comportent deux points d'inflexion, la

différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les groupements amine de chaque chitosane (Alvarenga et al., 2010). Ces courbes démarrent de la conductivité initiale, correspondante à celle des ions présents dans la solution (H_3O^+ , R-NH_3^+ , OH^- , Cl^-), manifestent trois régions avec apparition de deux positions d'inflexion aux volumes V_1 et V_2 :

Région 1: une diminution rapide de la conductivité jusqu'au volume V_1 , est due à la neutralisation des ions H_3O^+ provenant de l'acide chlorhydrique restant (après solubilisation) par la base forte avec formation de molécules d'eau suivant la réaction d'équilibre acido-basique:



Région 2: un pseudo équilibre est remarqué de V_1 jusqu'au volume V_2 , même avec l'ajout de quantités importantes de NaOH. Cette région correspond au passage de la forme ionique NH_3^+ des chitosanes vers la forme neutre NH_2 suivant la réaction:



Région 3: un accroissement rapide de la conductivité est dû à la présence des ions OH^- en excès provenant du NaOH ajouté.

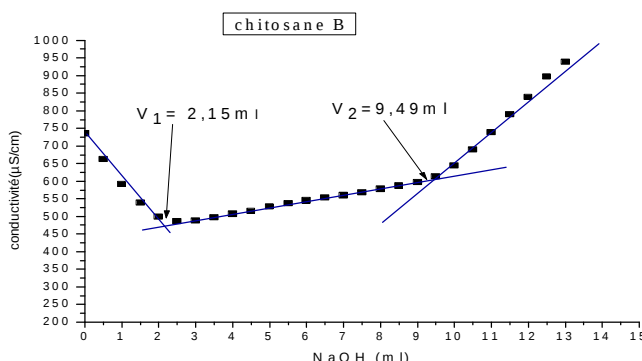


Figure V.3: Dosage conductimétrique basique du chitosane B.

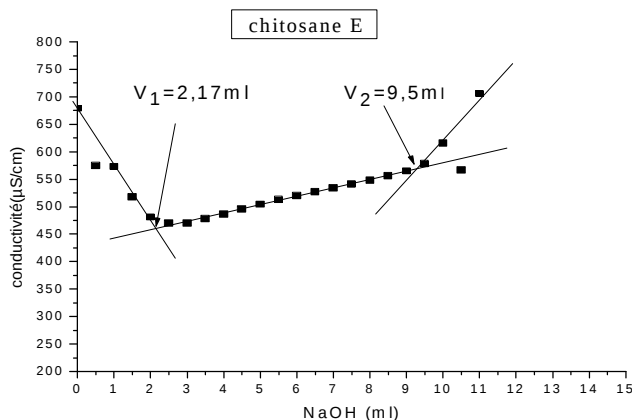


Figure V.4 : Dosage conductimétrique basique du chitosane E.

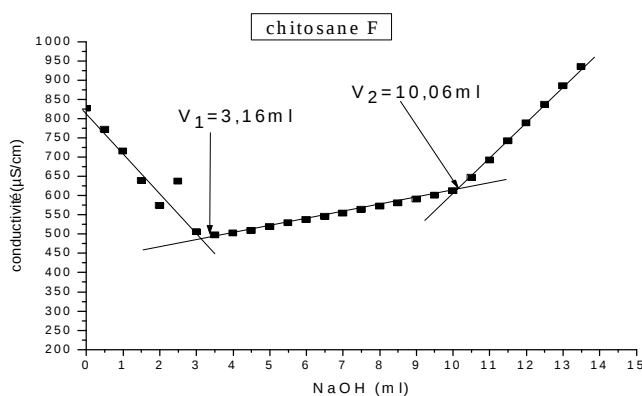


Figure V.5 : Dosage conductimétrique basique du chitosane F.

Le calcul de DDA des échantillons du chitosane sont présentés dans le tableau V.4:

Tableau V.4: Pourcentages de DDA des chitosanes par dosage conductimétrique

Chitosanes	B	D (Amroun et Taharount,2011)	E	F
DDA (%)	82,39	83,16	82,30	78.26

On constate que les DDA obtenus par ces deux méthodes sont supérieurs à 70%, cela confère aux échantillons l'aspect cationique dans un milieu acide dilué. Cette caractéristique devrait contribuer à la réduction de la turbidité des eaux de lavage pendant le processus de coagulation-floculation.

Remarque:

À cause des quantités insuffisantes des échantillons A et D, le dosage conductimétrique n'a pas été accompli.

V.3.Détermination du poids moléculaire:

L'évolution des viscosités réduite η_{red} (dl/g) et des viscosités inhérente η_{inh} (dl/g) en fonction des concentrations en chitosanes est représentée sur le même graphe (figure V.7, V.8 et V.9).

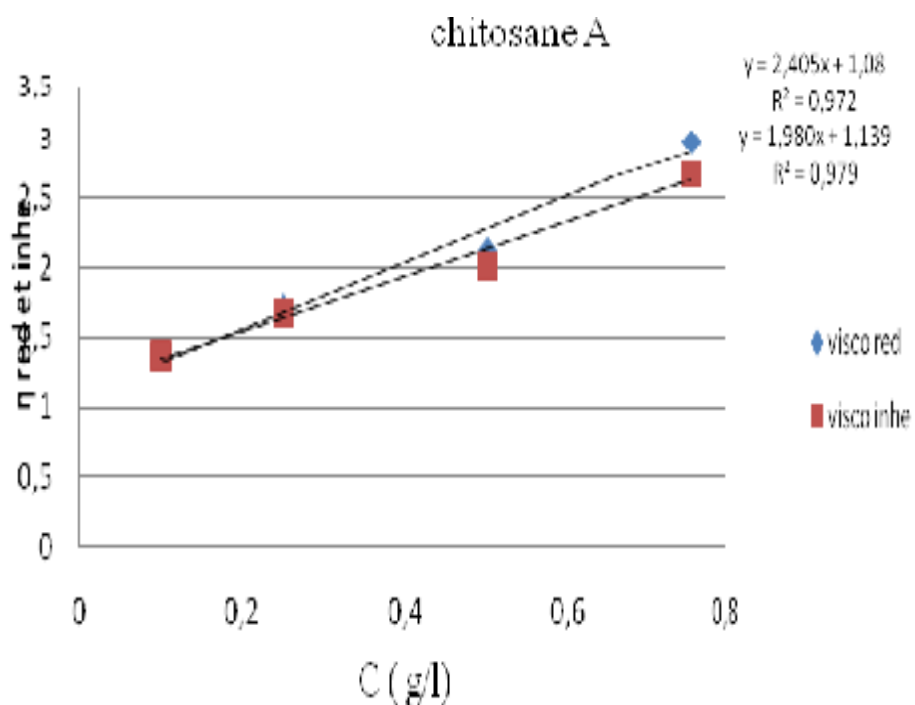


Figure V.6: Évolution des viscosités réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane A

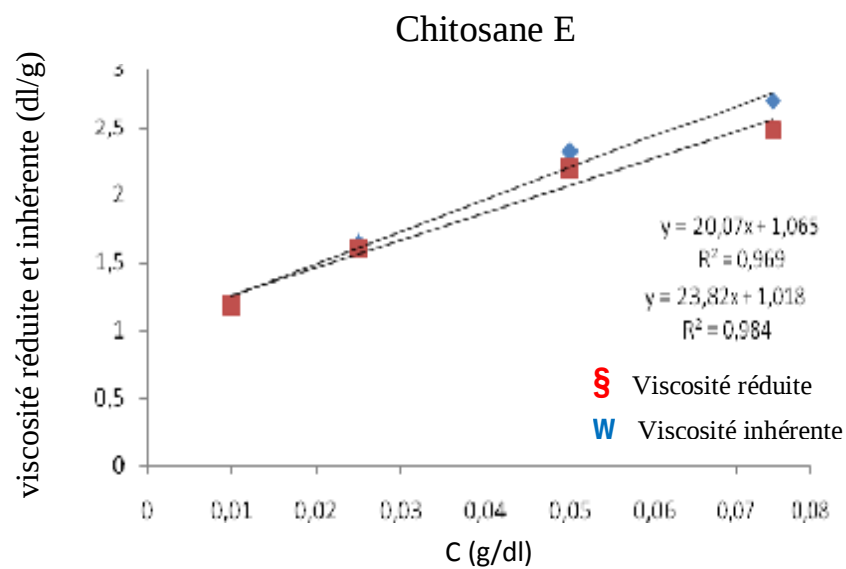


Figure V.7: Évolution des viscosités réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane E

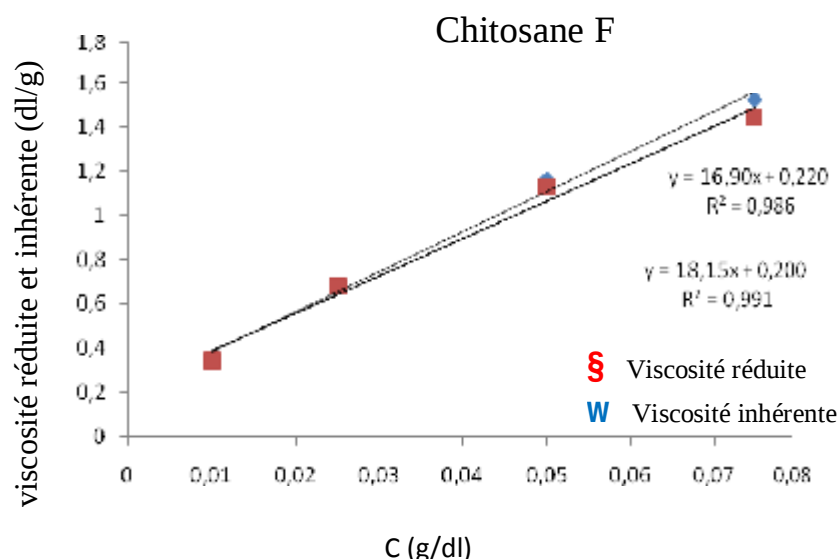


Figure V.8: Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane F

Nous constatons d'après ces graphes, que les deux droites obtenues engendrent des ordonnées à l'origine très proches, dont la moyenne donne directement la valeur des viscosités intrinsèques. En remplaçant les valeurs des viscosités intrinsèques des chitosanes A, E et F, dans l'équation (IV.3), nous obtenons les poids moléculaires. Les valeurs sont illustrées dans le tableau V.5:

Tableau V.5: Valeurs des poids moléculaires des différents échantillons:

Chitosanes	A	E	F
Poids moléculaires (KDa)	1170,96	1072,48	116,06

La valeur du poids moléculaire (PM) d'un chitosane dépend intimement du procédé de préparation, car celui-ci peut conduire à une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires du chitosane. Généralement son PM est de l'ordre de 100 à 1500 KDa (**Crini et al., 2009**).

Comparativement au chitosane commercial (116KDa), les échantillons préparés présentant des poids moléculaires relativement élevés, ceci est dû probablement au traitement doux (température ambiante) lors de la désacétylation de la chitine correspondante. En conséquence le paramètre température a une forte action sur le poids moléculaire: une température de 35°C pendant 2jours et une température ambiante pendant 33jours conduisent à des chitosane de même poids moléculaires (≈ 1000 KDa).

Les PM élevés procureraient aux chitosanes un bon comportement pendant la floculation (**Crini et al., 2009**)

Remarque:

À cause des quantités insuffisantes des échantillons B et D, la détermination des poids moléculaires n'a pas été accompli.

V.4. Optimisation de la biocoagulation-biofloculation:

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la concentration de chacun des 05 biofloculants sur le procédé de coagulation floculation, cette concentration est exprimée en mg de chitosane dispersé dans de l'acide à 1% par litre d'eau de lavage à traiter. A température ambiante, les cinétiques de la turbidité, du pH et de la conductivité, ont été suivies en fonction du temps pendant la décantation. Ces trois paramètres ont été choisis car ils nous donnent un témoignage direct sur la qualité de l'eau et par conséquent sur le procédé de traitement.

Les caractéristiques des eaux de lavage sont mentionnées dans le tableau V.6

Tableau V.6 : Valeur initiales de turbidités, conductivité et de pH de l'eau de lavage

échantillon	Turbidité (NTU)	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$) à 25°C	pH à 25°C
Eau de lavage	350	430	7,8

V.4.1. Influence des flocculants sur la turbidité:

La turbidité n'est pas dangereuse en soi. Par contre, son apparition a un impact sur les autres paramètres définissant la qualité de l'eau (bactériologique que chimique). Les éléments à l'origine de la turbidité augmentent la demande en chlore de l'eau.

Pour éviter le colmatage des filtres, après le traitement de décantation, la station exploite une dose faible (0,1mg/l) en polymère G, vu sa viscosité élevée.

L'importance d'utiliser une chitine purifiée (chimiquement ou biologiquement) pour la préparation des biofloculants est la possibilité d'utiliser des teneurs élevées sans risque de contamination des eaux par la présence de traces de polluants.

Pour chacune des doses choisies en flocculants (0,8; 1; 1,2; 1,4 et 1,6mg/l), les différents chitosanes A, B, D, E et F ainsi que le polymère synthétique G, ont été testés sur une eau de lavage de 350NTU. Des graphes donnant la turbidité en fonction du temps ont été tracés et représentés sur la figure V.9.

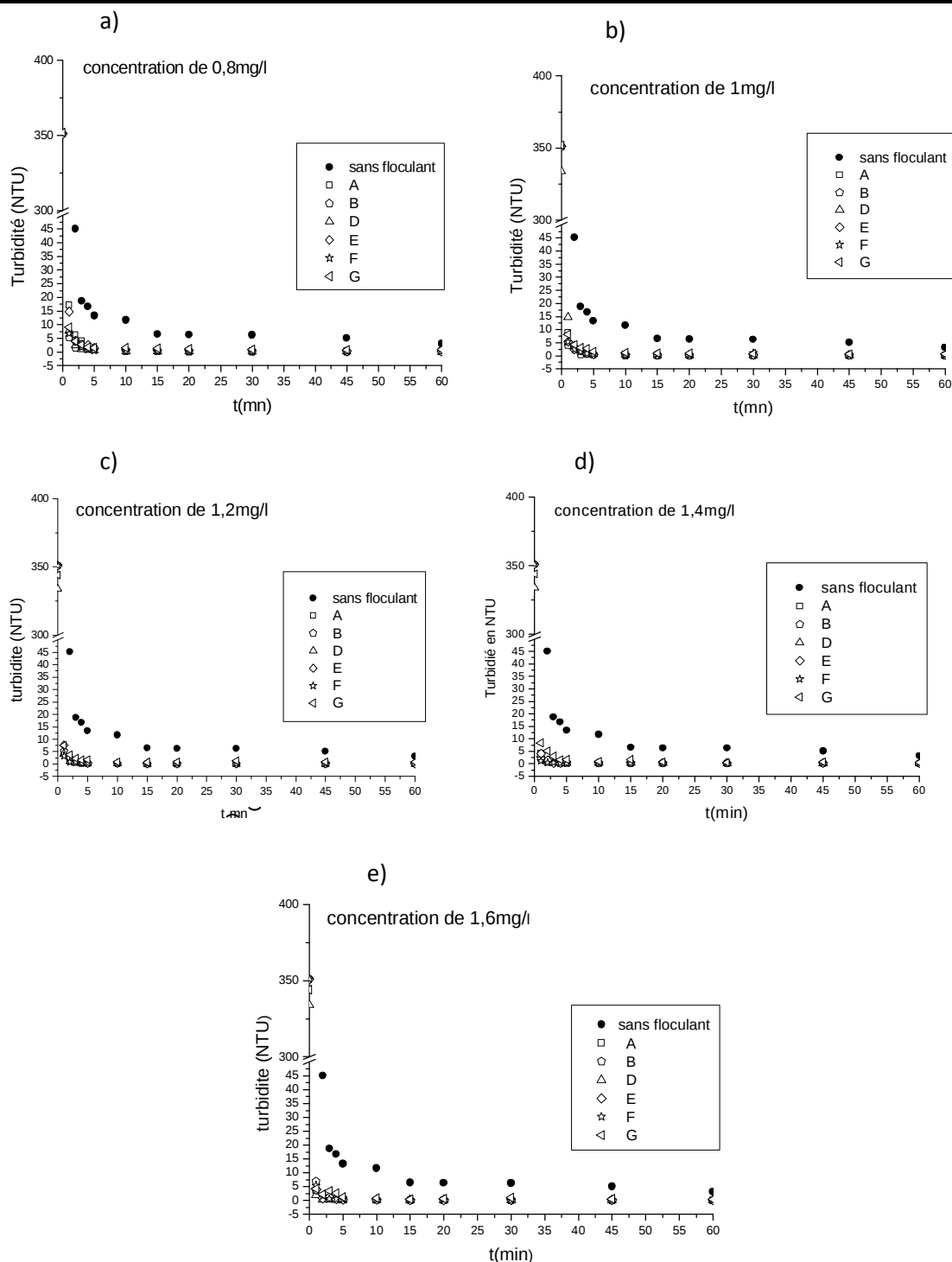


Figure V.9. Cinétiques de la turbidité en fonction du temps pour différents flocculants et chaque dose : (a):0,8mg/l. (b):1mg/l. (c):1,2mg/l. (d):1,4mg/l. (e):1,6mg/l

On constate que pour une eau chargée de 350NTU, les graphes manifestent une même allure: une chute rapide de la turbidité au bout de 5mn suivie d'une stabilité jusqu'à 1heure.

En absence de flocculant, la turbidité résiduelle diminue de 350 à 13NTU, cela révèle que l'eau à traiter est chargée, essentiellement, en matières décantables constituées principalement

de sables (85,5% d'oxyde de silice (SiO_2)) entraînés lors du lavage des filtres. À partir de 15-20mn, cette diminution est très lente jusqu'à atteindre un équilibre caractérisée par une turbidité de 5NTU qui traduit la présence des matières colloïdales difficilement décantables.

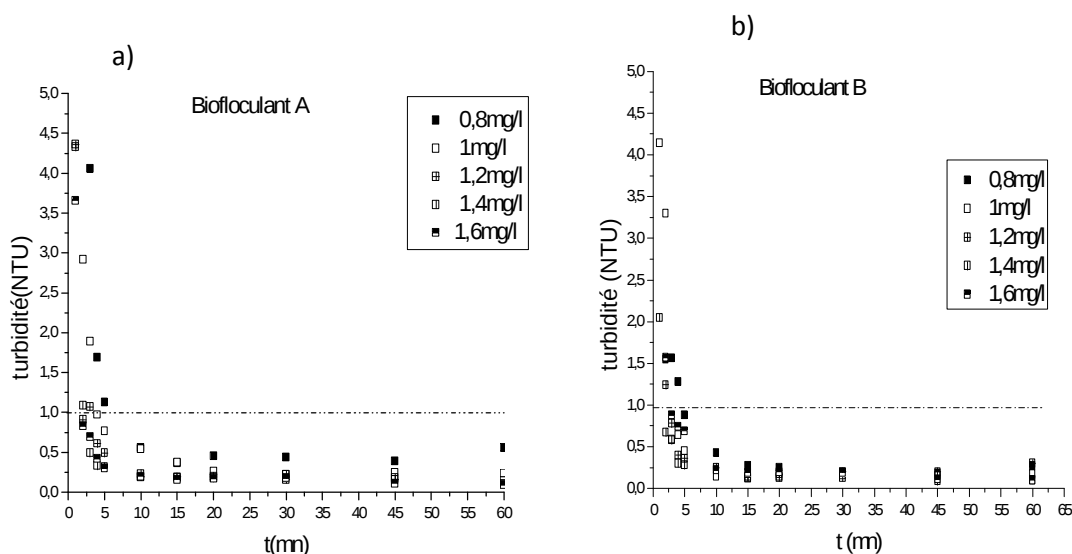
Avec la présence de biofloculants A, B, D, E et F, l'abaissement de la turbidité résiduelle est plus prononcé, elle atteint une valeur inférieure à 5NTU en quelques minutes seulement, il en est de même pour le polymère synthétique G. À partir de 5mn, elle diminue légèrement pour atteindre un équilibre à des valeurs inférieures à 1NTU, cela signifie que la totalité de la matière colloïdale est éliminée. Divers phénomènes peuvent intervenir : la chaîne polycationique de chitosane confère des sites d'adsorption et de complexation qui emprisonnent les charges préliminaires de la matière colloïdale. En effet, les particules en suspension, de charge négative, sont attirées et neutralisées par les groupements amines protonés ($-\text{NH}_3^+$) de chitosane, lors du processus de coagulation. En plus, la chaîne allongée du polymère permet une agglomération de ces charges en formant des microflocs puis des macroflocs décantables, cela explique l'effet simultané du chitosane en tant que biocoagulant et biofloculant.

Remarque:

Pendant 24heures, il n'a pas été observé le retour de la stabilisation de la suspension dans le milieu aqueux, ce qui est avantageux pour l'usage du chitosane dans le traitement des eaux.

V.4.2. Influence de la dose en floculant sur la turbidité

Dans le but de mettre en évidence l'influence de la dose en polymères, des cinétiques de la turbidité ont été tracées en fonction du temps pour tous les floculants. Les résultats sont représentés sur la figure V.10.



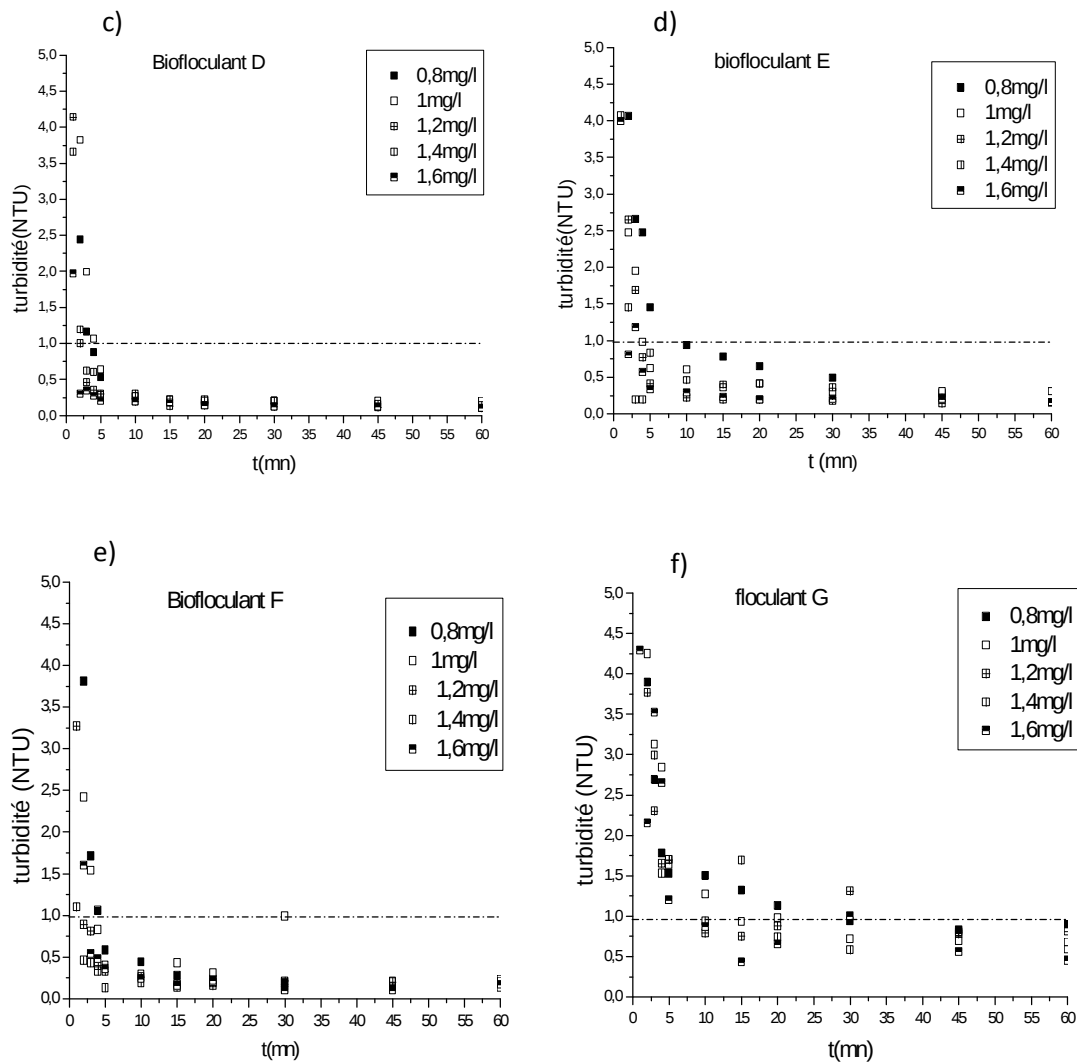


Figure V.10. Cinétiques de la turbidité en fonction du temps pour différentes doses et chaque floculant : (a): A, (b): B, (c): D, (d): E, (e): F et (f): G

Plus la teneur en biofloculants augmente (de 0,8 à 1,6mg/l), plus la diminution de la turbidité résiduelle est importante, elle atteint la valeur de 0,10NTU avec les biofloculants et de 0,26NTU avec le floculant synthétique G.

La figure V.10 prouve l'efficacité des biofloculants comparativement au polymère synthétique. En effet, la turbidité résiduelle atteint des valeurs inférieures à 1NTU au bout de 5mn pour toutes les doses, par contre avec le floculant G, elle atteint ces valeurs à partir de 10mn et pour des doses supérieures à 1mg/l.

Le calcul des taux d'abattement de la turbidité, nous a permis de confirmer ces résultats représentés sur la figure V.11.

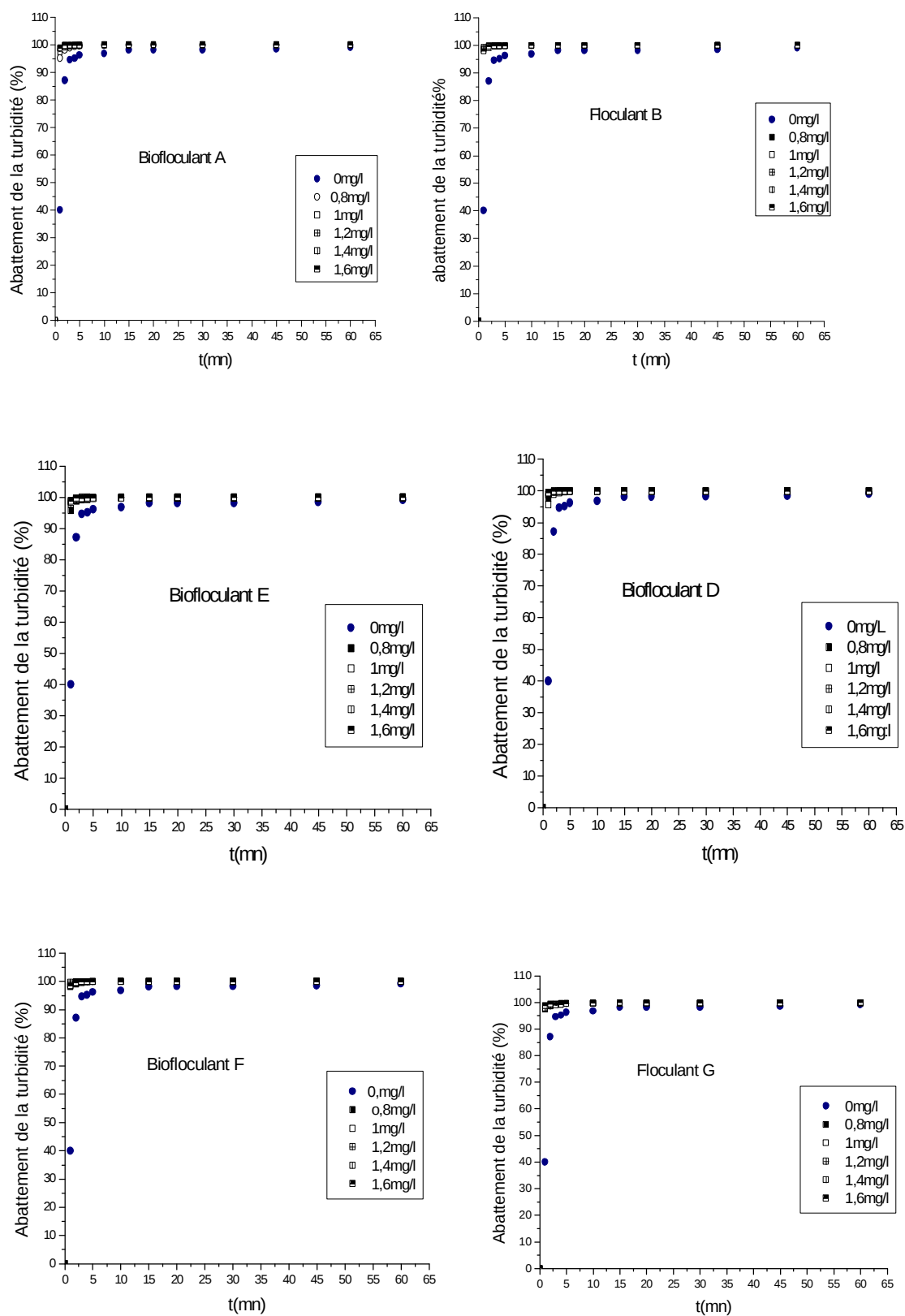


Figure V.11. Cinétiques de l'abattement de la turbidité en fonction du temps à différentes doses et pour chaque floculants.

D'après les graphes, on distingue deux phases:

-1^{ère} phase: une augmentation rapide de l'abattement jusqu'à 5mn avec un maximum de 99% pour tous les floculants et quelque soit la dose (0,8-1,6mg/l).

-2^{ème} phase: une stabilisation est atteinte, après 5mn, accompagnée d'un taux d'abattement de 99,99% pour tous les floculants.

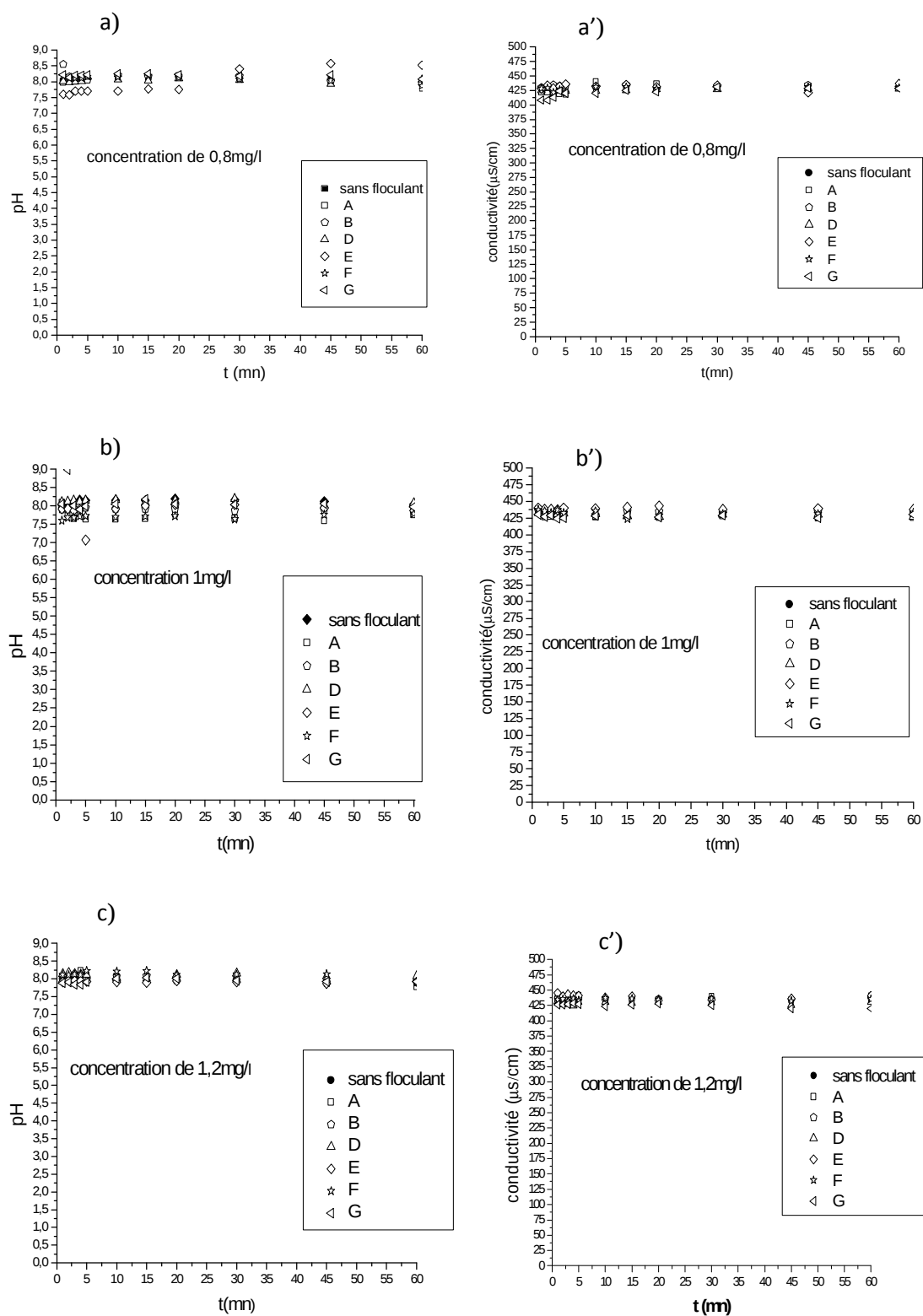
Les résultats du test de filtrabilité confirment l'usage des chitosanes à fortes teneurs dans le traitement des eaux puisque des temps de filtration obtenus sont proches de celui de l'eau distillée (tableau V.7).

Tableau V.7. Tests de filtrabilité pour chaque floculant à différentes doses, pour l'eau distillée et pour l'eau de lavage

floculant \ doses (mg/l)	Temps de filtration (sec)				
	0,8	1	1,2	1,4	1,6
A	13	12	12	11	11
B	11	11	11	11	11
D	11	11	11	11	11
E	12	12	12	12	12
F	12	12	11	11	11
G	13	12	12	12	12
Eau distillée	12				
Eau de lavage (350NTU)	85				

V.4.3. Influence des floculants sur le pH et la conductivité:

Les tracés du pH et de la conductivité en fonction du temps pour chaque dose et pour tous les floculants (Figure V.12) sont nécessaires pour expliquer l'influence des chitosanes sur ces paramètres.



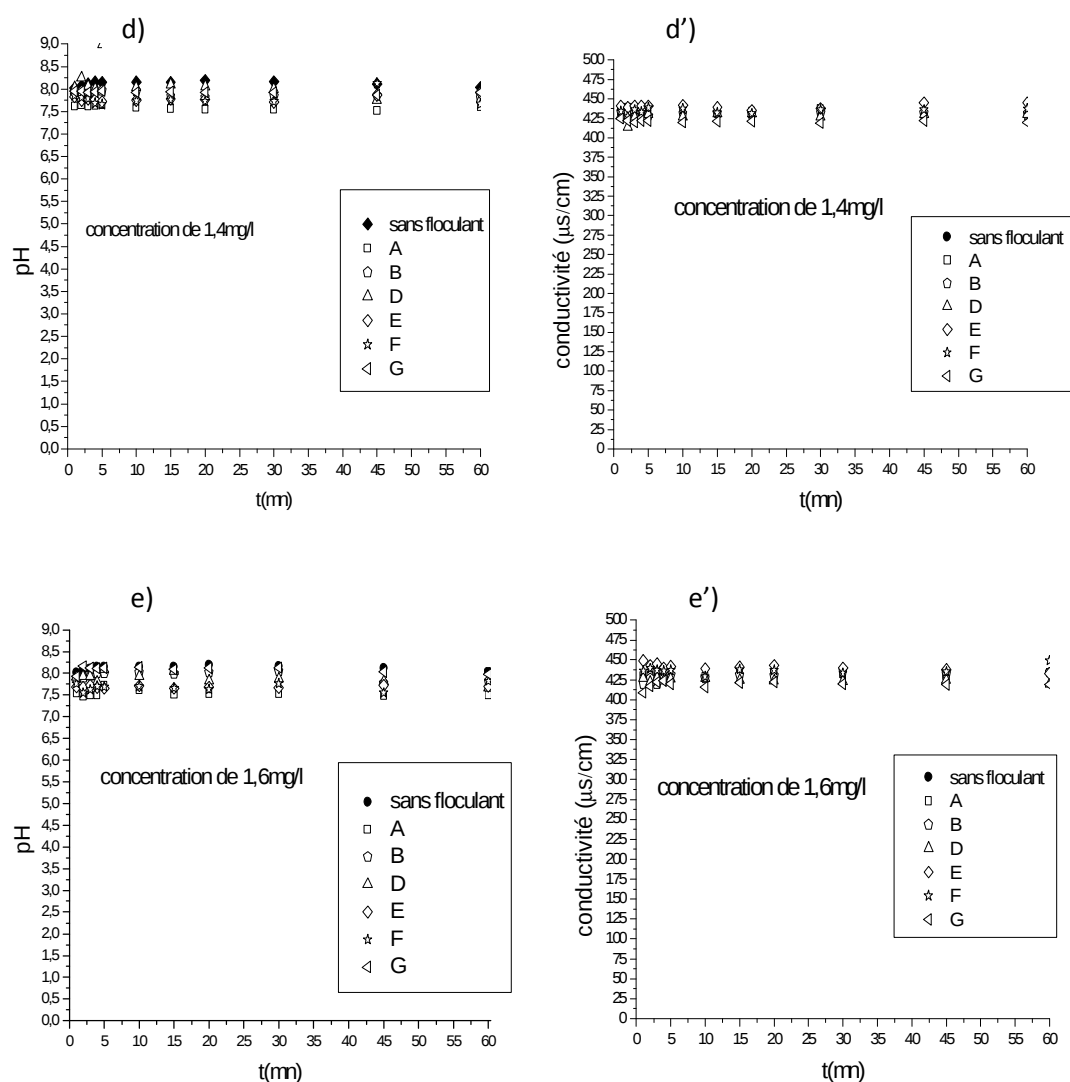


Figure V.12. Cinétiques de pH et de la conductivité pour chaque dose et différents floculants

La mesure du pH est un indicateur principal de la qualité de traitement, il est important de le suivre pour définir le caractère agressif ou incrustant d'une eau. Un pH inférieur à 7 peut conduire à la corrosion du ciment ou des métaux des canalisations avec entraînement de plomb par exemple. Un pH élevé peut conduire à des dépôts incrustants dans les circuits de distribution (**Rodier et al., 2009**).

Les valeurs, de pH et de la conductivité, obtenues pour chaque dose et à différents floculants, ne s'écartent pas de la gamme normale et habituelle des eaux (voir la norme dans le tableau V.8).

Avec les biofloculants A, B, D, E et F, le pH varie entre 7,5 et 8, ce changement est dû à l'utilisation des doses différentes en chitosane dont le pH varie entre 3 et 4.

La conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau. Une légère variation entre 420 et 430 μ S/cm a été observée, cependant cet intervalle classe notre eau traitée en une eau d'une minéralisation moyenne accentuée selon le Rodier.

V.4.4. Analyses physico-chimiques des eaux, avant et après traitement par les flocculants

Pour justifier l'efficacité du traitement par les chitosanes ainsi que le polymère synthétique, des analyses qualitative et quantitative ont été effectuées sur le surnagent prélevé à 30mn pour les bioflocculants A, B, D et E à une dose de 1,2mg/l ainsi que le surnagent prélevé du décanteur (lors du recyclage in situ) à 90mn. Les résultats obtenus, à température ambiante 25°C, sont présentés dans le tableau V.8.

L'abaissement de la conductivité par rapport aux eaux de lavage non traitées, peut être expliqué par l'élimination de la matière minérale, elle passe de 440 μ S/cm à 405 μ S/cm, en moyenne, dans les eaux traitées par les chitosanes.

Nous pouvons conclure que les eaux de lavage traitées par le chitosane peuvent être recyclées sans risque de contamination. des eaux brutes.

Tableau V.8 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de lavage avant et après traitement

éléments	Unité	l'eau de lavage sans flocculant	A	B	D	E	floculant G Eau du décanteur	normes algérienne
pH		7,43*	7,47	7,66	7,60	7,70	7,860	6,5-9,5
Conductivité à 25°C	µs/cm	440*	408	412	405	405	379	2800
Turbidité	NTU	350*	0,160	0,210	0,200	0,210	8,030	5,00
Al ⁺³	mg/l	0,127	0,082	0,091	0,060	0,085	0,114	0,20
SiO ₂	mg/l	7,000	6,000	6,900	5,100	8,500	6,700	5,0
NH ₄ ⁺	mg/l	0,040	0,700	0,700	0,500	0,600	0,000	0,05
NO ₃ ⁻	mg/l	1,950	0,320	0,250	0,220	0,310	0,400	1,00
NO ₂ ⁻	mg/l	0,021	0,089	0,107	0,083	0,0910	0,003	0,002
PO ₄ ⁻³	mg/l	0,030	0,090	0,050	0,040	0,030	0,030	5,00
Fe _{total}	mg/l	0,010	0,020	0,010	0,000	0,030	0,010	0,15
Mn ²⁺	mg/l	0,038	0,078	0,074	0,067	0,071	0,024	0,02
Zn ⁺²	mg/l	0,100	0,020	0,010	0,000	0,010	0,040	5,00
F ⁻	mg/l	0,330	0,450	0,030	0,034	0,240	0,310	1,5
Cu ²⁺	mg/l	0,020	0,050	0,050	0,010	0,040	0,060	2,00
SO ₄ ⁻⁻	mg/l	29	35	37	38	36	36	40
K ⁺	mg/l	3,320	4,000	3,800	3,100	3,400	2,800	12
Cl ⁻	mg/l	32,610	44,670	38,990	36,870	38,99	36,870	30,00
MES	mg/l	490*	2,000	2,000	6,000	0,000	14	–

R.S à105°C	mg/l	214	0,128	0,194	0,368	0,284	0,330	1500
Mm	mg/l	208	0,084	0,126	0,042	0,172	0,23	–
MO	mg/l	6,000	0,044	0,068	0,326	0,112	0,100	–
TAC (HCO₃⁻)	°F	141	105	132	129	119	138	16
TH	°F	200	180	208	208	220	204	20

*: les mesures sont effectuées sans filtration des eaux de lavage.

Conclusion générale

Ce travail présente une étude originale, du fait qu'il contribue, d'une part, au développement du secteur économique et plus particulièrement dans le domaine de la valorisation des ressources naturelles de notre pays (les sous-produits marins). D'autre part, ce travail a permis de préparer au laboratoire des biomatériaux destinés au traitement des eaux chargées en matières colloïdales. Ces produits peuvent être de grands intérêts car ils peuvent remplacer, efficacement, les matériaux chimiques qui, de nos jours, sont devenus nuisibles à l'environnement et à la santé humaine.

Des expériences ont été menées, au laboratoire, afin de préparer des chitosanes à partir des chitines (l'une, extraite chimiquement d'un mélange de crabes et de crevettes achetés dans un marché à Toulouse et l'autre, extraite biologiquement des carapaces de crevettes pêchées sur le littoral algérien)

L'insolubilité des résidus obtenus, après filtration, lavage et séchage à 60°C, a montré que la concentration 10M de NaOH n'est pas suffisante pour que la désacétylation des chitines ait lieu et ce pendant 30 jours.

À partir des chitosanes offerts, gracieusement, par le laboratoire BIOGEP (ENP), une caractérisation a été, d'abord, effectuée sur ces biomatériaux qui diffèrent par le mode de préparation (purification et désacétylation) et l'origine:

-A: chitine purifiée chimiquement et désacétylée à 35°C pendant 2 jours et sans agitation.

-B: chitine purifiée chimiquement et désacétylée à température ambiante pendant 28 jours et sans agitation.

-D: chitine purifiée biologiquement et désacétylée à température ambiante pendant 33 jours et sans agitation.

-E: chitine purifiée chimiquement et désacétylée à température ambiante pendant 33 jours et sans agitation.

Ces chitosanes préparés sont comparés au chitosane commercial (Fluka) noté F afin de mettre en évidence l'efficacité des conditions de la désacétylation douce.

Le calcul du DDA, par les deux méthodes FTIR et conductimétrique, montre que ces différents chitosanes possèdent un degré de DA élevé (atteignant plus de 70%).

Le calcul du PM des chitosanes A et E a montré que leur poids moléculaire est 10 fois plus élevé que celui du chitosane commerciale F (116KDa). Le traitement « doux » de désacétylation à températures ambiante et 35°C, avec 40% de NaOH et sans agitation a permis de produire des chitosanes à longues chaînes polymériques pouvant jouer un rôle

important lors de la coagulation-floculation.

Ces différents chitosanes ont été testés sur les eaux de lavages des filtres à sable caractérisées par une turbidité initiale de 350NTU (correspondant à 490mg/l en MES) ; un pH de 7,43 et une conductivité de 440 μ S/cm (à 25°C). Au niveau de la station, ces eaux sont traitées par un polymère anionique (G) en vue de leur recyclage avec les eaux brutes.

Pour mettre en évidence, l'efficacité de ces biopolymères comparativement au polymère synthétique G, des essais de jar test ont été réalisés avec chacun de ces échantillons (A, B, D, E, F et G) à différentes doses (sans floculant; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 et 1,6 mg/l). Des cinétiques de turbidité, de pH et de conductivité ont été suivies durant 1heure de décantation, l'ensemble des résultats obtenus a montré que :

-sans floculant: la turbidité résiduelle diminue de 350NTU à 13NTU après 5mn, ce qui signifie que l'effluent à traiter est chargé principalement de matières décantables constituées de sables. Après 10-20mn, la turbidité atteint un équilibre vers la valeur de 5NTU, cette dernière correspond à la matière colloïdale difficilement décantable.

-Avec les biofloculants: l'abaissement de la turbidité résiduelle est plus prononcé, quelque soit la dose utilisée. Elle atteint des valeurs inférieures à 1NTU en seulement 5mn, ces valeurs n'ont pas été atteintes avec le polymère G.

Les valeurs de pH et de conductivité ne varient pas, de manière significative, au cours du temps, et ce quelque soit le floculant et la dose injectée.

D'après ces résultats, les biomatériaux testés (A, B, D, E et F) pour le traitement des eaux de lavage engendrent un abattement de la turbidité supérieur à 99% et ce indépendamment de leurs conditions de préparations et de la dose injectée. Ces chitosanes sont préconisés pour le traitement des eaux de lavage des filtres (station Taksebt) par coagulation floculation.

Les analyses physico-chimiques effectuées, au niveau du laboratoire d'analyse de la station Taksebt, sur les eaux traitées avec une dose de 1,2mg/l d'échantillons A, B ; D et E et prélevées après 30mn de décantation ainsi que sur celles traitées avec 0,1mg/l de G et prélevées du décanteur (in situ) après 90mn viennent confirmer l'efficacité d'utilisation des chitosanes comme biocoagulant-biofloculant par la réduction de :

- la MES qui passe de 490 à 2mg/l pour A et B à 6mg/l pour D, à 0mg/l pour E et à 14mg/l pour G.
- la Mm qui passe de 208 à 0,084mg/l pour A; à 0,126mg/l pour B, à 0.042mg/l pour D; à 0.172mg/l pour E et à 0.23mg/l pour G.

Conclusion générale

- la turbidité qui passe de 350 à 0,16NTU pour A ; à 0,21NTU pour B et E, à 0,2NTU pour D et à 8,03NTU pour G.
- des ions Al^{3+} qui passe de 0,127 à 0,082mg/l pour A; à 0,091mg/l pour B, à 0,06mg/l pour D; à 0,085mg/l pour E et à 0,114 mg/l pour G.

Ces valeurs sont proches de celles fixées par la norme algérienne sur les eaux potables.

Comme perspective, il serait intéressant:

- de suivre la cinétique de désacétylation des chit1, chit2 et chitine commerciale afin de déterminer la durée optimale du degré de DA maximal.
- de caractériser ces différentes chitines désacétylées et tester leur efficacité dans le traitement des eaux de lavage de la station Taksebt ainsi que sur d'autres effluents.
- optimiser les conditions de coagulation-floculation: réduire la durée de cette phase (<20mn).
- de récupérer les boues, les quantifier et les caractériser pour envisager leur utilisation dans le secteur agro-alimentaire et autre.
- de tester, in situ, un des chitosanes préparés afin de confirmer les résultats obtenus au laboratoire : optimisation de la dose permettant, simultanément, de réduire la turbidité et d'éviter le colmatage rapide des filtres en raison de sa viscosité.

I. Jar test:

Objet: Procédure d'essais de floculation (jar test) pour la détermination de la dose optimale de coagulant (cas d'un seul réactif). Ce test permet en outre de visualiser la floculation et de connaître ses effets aussi bien sur l'eau décantée que sur les boues.

II. Spectrophotomètre:

Ø Principe:

Lorsqu'un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée traverse une solution colorée, une fraction de la lumière incidente est absorbée en fonction de la concentration du composé coloré, cette méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert: la proportion de l'intensité de la lumière absorbée dépend de la concentration de la solution en soluté absorbant.

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = C * e * L$$

L: épaisseur de la cellule en cm

C: concentration molaire (mol/l) ou massique (g/l) de soluté

e: coefficient d'absorbance molaire ; dépendant de la nature du soluté et de la longueur d'onde du rayonnement monochromatique utilisé (l/mol.cm) ou (l/g.cm).

I_0 l'intensité de flux incident I est l'intensité de flux sortant.

A : l'absorbance de la solution.

Ø Mode opératoire:

Prélever un volume précis de l'échantillon, rajouter les réactifs, agiter et au bout d'un certain temps mesurer l'absorbance à des longueurs d'ondes adéquates, et le résultat s'affiche automatiquement sur l'appareil en mg/l

Remarque:

Une turbidité initiale est maintenue approximativement la même dans tous les testes de coagulation floculation (350NTU).

Par le spectrophotomètre, les méthodes sont programmées et codées: chaque élément a sa référence, son temps de réaction et ses réactifs commercialisés, exemple l'analyse du chlore totale (libre (l'ion hypochlorite) et combiné (monochloramine...) méthode 82, donc il suffit de taper 82 sur l'appareil

Les analyses sont faites par les laborantines au niveau de laboratoire de la station

Les éléments analysés sont:

ANNEXE

Azote ammoniacal (NH_4^+); nitrites (NO_2^-); nitrates (NO_3^-); phosphates (PO_4^{3-}); zinc (Zn^{2+}); Fluorure (F^-); cuivre (Cu^{2+}); sulfures (SO_2^-); calcium (Ca^{2+}); chlorures (Cl^-); Sulfates (SO_4^{2-}); Fer; Manganèse; aluminium (Al^{3+}); silice : SiO_2 ; La Dureté Ou Titre Hydrotimétrique (TH) et Alcalinité carbonate TA et TAC .

III. Les normes :

Paramètres	Unité	Normes Algériennes
paramètres physico-chimiques		
PH	-	un optimum entre 6.5 et 9.5
turbidité	NTU	5,00
conductivité	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2800
MES à 105	mg/l	-
résidus sec à 105°C	mg/l	1500
Résidus sec à 525°C	mg/l	-
paramètres indésirables		
aluminium Al^{3+}	mg/l	0,20
Silice (SiO_2)	mg/l	5,00
Ammonium (NH_4^+)	mg/l	0,05
Nitrates (NO_3^-)	mg/l	1,00
Nitrites (NO_2^-)	mg/l	0,00
Phosphate (PO_4^{3-})	mg/l	5.00
Fer (Fe_{total})	mg/l	0,15
Manganèse (Mn^{2+})	mg/l	0,02
Zinc (Zn^{2+})	mg/l	5,00
Fluorure (F^-)	mg/l	1,50
Cuivre (Cu^{2+})	mg/l	2,00
potassium K^+	mg/l	12,00
calcium Ca^{2+}	mg/l	40,00
chlore Cl^-	mg/l	30,00
TAC(HCO_3^-)	mg/l	160
TH	mg/l	200

A

- § **Abid A , Zouhri A, Ider et Kholtei S., (2009).** Valorisation d'un nouveau biofloculant (extrait de cactus) dans le traitement physico-chimique des rejets liquides chargés en cuivre, en zinc et en matière en suspension. *Energies Renouvelables*, Vol. 12 N°2 , p.321 – 330.
- § **Abdoulaye S., (2008).** Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage. thèse de doctorat. Université de Toulouse, France.
- § **Acharya B, Kumar V, Lalitha R, Gowda et Rudrapatnam N., (2004).** Non- specific depolymerization of chitosane by pronase and characterization of the resultant products. *Eur.J. Biochem.* 271, p 713-723. et al., 2004 .
- § **Achour S et Guesbaya N., (2005).** Larhyss (4) 153-168.
- § **Aiba S, (1991).** "studies on chitosan: Evidence for the presence of random and block copolymer structures in partially N- acetylated chitosans". *international journal of biological macromolecules*, 13, 40-44.
- § **Alvarenga E.S, Oliveira C.P, Bellato C.R., (2010).** «An approach to understanding the deacetylation degree of chitosane. *Carbohydrate Polymers*, 80.1155-1160.
- § **Arai L, Y. Kinumaki, T. Fuita., (1968).** Toxicity of chitosan. *Bull.Tokai Reg.Fish.Res.Lab.* 56:SC.
- § **Arbia Leila., (2010).** Contribution à l'étude de déminéralisation et le déprotéinisation de la carapace des crustacés par voie fermentaire ENP.

B

- § **Boeglin J C., (1969).** 'Mécanisme de la floculation des suspensions colloïdales par les hauts polymères synthétiques'. Thèse de Doctorat es-Sciences, Nancy (1969).
- **Beaudry J P., (1984).** « traitement des eaux ». Québec : le griffon d'argile. 231p.
- § **Berth H .Dautzenberg et M.G. Peter. (1998).** Physico-chemical characterization of chitosan varringin degree of acétylation. *Carbohydrate polymeres*, 36.208-218.
- § **Bouras O, Bollinger J, Baudu ., Khalaf H., (2007).**« Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays ». *Applied Clay Sciences* 37, 240-250.
- § **Braconnot H., (1992).** *Ann,Chim, paris* 79(1811)265.
- § **Brine, c.j , et Austin., (1981).** Chitin variability with species and method of preparatio-comparative biochemistry and physiology, 69B, P.R.283-286.

- § **Brugnerotto J , Lizardi J, Goycoolea F M, Argu W , Desbrières J, et Rianudo M.,(2001a) .**An afreded investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. 42. 3569-3580.
- § **Bullock G , V blazer, S Tsukuda et S Summerfelt., (2000).** Toxicity of acidified chitosan for cultured rainbow trout (*oncorhynchus mykiss*). *Aquaculture* 185(3-4): 273-280.
- § **Butler B L , P J Vergano, R.F Bunn, and J.L Wiles., (1996).** Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as Affected by Composition and Storage. *J.Food Sci.*, 61, 953-955.

C

- § **Campana S P, Signini R., (2001).** Efeito de aditivos na desacetilação de quitina, *Póimeros : Ciência Tecnologia*, vol. 11, nº 4, 169-173.
- § **Caner C , P J Vergano and J L Wiles., (1998).** Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage. *J. Food Sci.*, 63, 1049-1053.
- § **Cardot Claude., (1999).** Les traitements de l'eau. *Procédés physico-chimiques et biologiques*. Ellipses Edition Marketing S.A.
- § **Chang K L B, G Tsai, J Lee et W R FU., (1997).** Heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution. *Carbohydr. Res.*, 303, 327-332.
- § **Chatelet C , O Damour , et A Domard .,(2001).**influence of the degree acetylation on some biological properties of chitosan films.*Biomater.*,22.261-268.
- § **Chavasit V et Torres J A., (1990).** Chitosan-polyacrylic acid: mechanism of complex formation and potential industrial applications. *Biotechnol. Prog.*, 6: 2-6.
- § **Chen R H , Chang J R et Shyur J S.,(1997).** Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan. *Carbohydr. Res*, 299, 287-294.
- § **Chen R H et M L Tsaih., (1998).** Effet of temperatures on the Intrinsic viscosity and conformation of chitosan in dilute HCl solution. *Int.J.Biol.Macromol.*, 23 (1998) 135-141.
- § **Chen C H , F Y Wang et Z P OU., (2004).** Deacetylation of β -chitin. I. Influence of the deacetylation conditions. *J.Appl. Polym. Sci.*, 93, 2416-2422.

- § **Chenite A, Buschmann M, Wang D, Chaput C, Kandani N., (2001).** Rheological characterisation of thermogelling chitosan/glycerol-phosphate solutions, *Carbohydrate Polymers*, 46, 39-47.
- § **Creuzet C, Rachel A V et M Rinaudo., (2006).** synthèse et étude de hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane. *L'actualité chimique* N 294.
- § **Crini G, Badot P M., (2008).** «Application of chitosan, a natural polysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature». *Progress in Polymers Sciences*. 33.399-447.
- § **Crini G, Guibal E, Morcellet M, Torri G et Badot P M., (2009).** Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications. In *Chitine et chitosane du biopolymère à l'application* (pp. 19-54). Besançon: Presses universitaires de Franche-Comté.

D

- § **Dégremont., (2005).** Mémento technique de l'eau : Tome 2. Lavoisier SAS – Lexique technique de l'eau, Paris, dixième édition.
- § **Dejardins R., (1982).** Le traitement des eaux. 2ème éd., Montréal. École polytechnique de Montréal (1988) 304] et (21) [Benefield LD, Judkins JF, Weand BL. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Prentice-Hall: Englewood Cliffs (1982). 510.
- § **Despond S, E Espuche et A Domard., (2001).** Water sorption and permeation in chitosan films: Relation between gas permeability and relative humidity. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 39, 3114-3127.
- § **Document OMS.** Organisation Mondiale de la Santé, '*Rapport Annuel sur la Santé dans le Monde*', Genève, 1989.
- § **Document PNUD.** '*Programme des Nations Unies pour le Développement au-delà de la Pénurie: Pouvoir, Pauvreté et la Crise Mondiale de l'Eau*', Rapport Mondial sur le Développement Humain, New York, 2006.
- § **Domard A., (1987).** "pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan: "Application to Cu (II)-polymer interactions". *International Journal of Biological Macromolecules*, 9, 98-104.
- § **Domard A et Piron E., (2000).** "Recent approach of metal binding by chitosan and derivatives." *Advances in Chitin Science* 4: 295-301.

Références bibliographiques

- § **Duarte M L, M C Ferreira, M R Marvao, Joao R., (2002).**an optimized method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. International journal of biological macromolecules 31.1-8.
- § **Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, Rebers P A, Smith F., (1956).** Colorimetric method for determination of sugars and related substances, Anal. Chem., 28(3), 350-356.
- § **Durand V et Vergeni T.,(2010).** Le chitosane un biopolymere d'avenir pour les papiers anti microbiens?.

E

- § **Ebeling J M, Sibrell P, Ogden S, Summerfelt S., (2003).** Evaluation of chemical coagulation/flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. Aquacultural Engineering .39: 23-42.
- § **Edeline F., (1993).** 'L'Épuration Physico-Chimique des Eaux, Théorie et Technologie', Cebedoc, 4ème Edition, Paris, France, 282 p.
- § **EPA – Environmental Protection Agency., (2000a).** Wastewater Technologie Fact Sheet, Chemical Precipitation, EPA 832-F-00-018, September 2000.

F

- § **Fang N, Chan V, Mao H Q, Leong K W., (2001).** Interactions of phospholipid bilayer with chitosan: effect of molecular weight and pH. *Biomacromol.*, 2, 1161-1168.
- § **Fenton D M et Eveleigh D E., (1981).** Purification and mode of action of a chitosanase from *Penicillium islandicum*. *J. Gen. Microbiol.*, 126, 151-165.
- § **Feuilloley P et Cemagref., (1985).** « <http://www.vegemat.com/fr/arehive.htm> »

- § **Franchi A, O'melia C R., (2003).**Environ Sci Technol 37 ,1122.

- § **Frehaut G., (2002).** un procédé « propre » de production du chitosane *Bulltin Electronique (BE) allemagne*,121p.

G

- § **Geneau C., (2006).** procède d'élaboration d'agro matériau composite naturel par extrusion biva et injection moulage de tourteau de tournesol.these de doctorat . Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle – UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET 118, Route de Narbonne – 31077 Toulouse Cedex 04.

- § **Gong W, Wang S, Sun X, Liu X, Yue Q, Gao B., (2008).** Bioflucculant production by culture of *Serratia ficaria* and its application in wastewater treatment. *Bioresour. technol.*, 99: 4668-4674.
- § **Gu J D., (2003)** .Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric).
- § **Gupta K C, Jabril F H., (2006).**Effects of degree of deacetylation and Cross-Linking on physical characteristics. Swelling and release behavior of chitosan microspheres. *Carbohydrate Polymers* 66 (2006).43-54.

H

- § **Hasirci V, Lewandrowski K, Gresser J D, Wise DL, Trantolo D J., (2001).** Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an *in vivo* application. *J. Biotechnol.* **86**, p. 135–150.
- § **Hernández De Leon H R., (2006).** Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable. Thèse de doctorat. Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS,toulouse,France.
- § **Heux L, Brugnerotto J, Desbrieres J, Versali M F, et Rinaudo M., (2000).** Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromol.*, 1,746-751.
- § **Hirano S., (1996).** Chitin biotechnology applications. *Biotechnol. Annu. Rev.*, 2, 237-258.
- § **Huang M, Fong C W, Khor E et Lim L Y., (2005).** Transfection efficiency of chitosan vectors: Effect of polymer molecular weight and degree of deacetylation. *J.Control. Rel.*, 106(3), 391-406.

J

- § **Jahns A., (1988).** Using Moringa seeds as coagulants in developing countries. *Journ. Am.Wat.Wks.Ass.*90: 43-50.
- § **Jie G, Hua-ying B, Ming-xia X, Qian L, Yan-fen., (2006).** Characterization of a bioflocculant from a newly isolated *Vagococcus* sp. W31. *J. Zhejiang University Sci. B.*, 7(3): 186-192.

K

- § **Kam S k et Gregory J., (1999).** "Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 159(1): 165-179.

Références bibliographiques

- § **Kassaaï M R., (2007).** Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscosimetric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric data. *Journal of carbohydrate polymers* 68 477-488.
- § **Ke Liang, Chang B, Tsai G, Lee J, Rong F W., (1997).** heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution. *Carbohydrate research* 303.327-332.
- § **Khan T A, Peh K.K et Cing., (2000).** Mechanical biochanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosan films for wound dressing. *Journal of pharmaceutical and pharmaceutical science*, 3(3), H.S3003-3371.
- § **Kittur F S, Kumar K R et Tharanathan R N., (1998).** Functional Packaging Properties of Chitosan Films. *Z. Lebensm. Unters Forsch. A.*, 206, 44-47.
- § **K.M. Rudall. (1973).** W. Kenchington, *Biol. Rev.*, 49 (1973) 597.
- § **Kornprobst J. M. (2005).** Invertébrés protosomiens. Substances naturelles d'origine marine et Chimiodiversité, pharmacodiversité, biotechnologies.
- § **Kumar R, M.N.V. (2000).** A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Pol.* 46 (1): 1-27
- § **Kumar R, Choudhary V, Mishra S, Varma I K, Mattiason B., (2002).** Adhesives and plastics based on soy protein products. *Ind. Crop Prod.* 16, p. 155–172.
- § **Krajewska B., (2005).** Membrane based processes performed with use of chitin and chitosan materials. *Separation and purification technology*.41(3):305_ 312.

L

- § **Li S, Huang S J, Shen W, Zhang H, Fang H, Zheng A, Liu S B, Deng F., (2008).** *Probing the Spatial Proximities among Acid Sites in Dealuminated H-Y Zeolite by Solid-State NMR Spectroscopy*, *Phys. Chem. C*, 112 (37).14486-14494.
- § **Liu D, Y Wei, P Yao et L, Jiang., (2006).** "determination of degree of acetylation of chitosan by UV spectrophotometry using dual standards". *carbohydrate research*.341.782-785.
- § **Li W, Wang C, Zhang S H, Wang P F, Hou J, Zhang W J, Lin Z P., (2009).** The effect of excess Zn on mineral nutrition and antioxidative response in rapeseed seedlings. *Chemosphere* 75, 1468–1476.
- § **Liu X F, Guan Y L, Yang D Z, Li Z, DeYao K., (2001);** Antibacterial actions of chitosan and carboxymethylated chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.79, 1324-1335.

- § Liu Y, Zheng S X et Prestwich G D., (2005). Biocompatibility and stability of disulfidecrosslinked hyaluronan films, *Biomaterials*, **26**: p. 4737-46.

M

- § Maghami G G et G A F Robert., (1988). Evaluation of the viscometric constants for chitosan. *Die Makromolekulare Chemie*, **189** (1), 195-200.
- § Marguerite R, M Milas et P Le Dung., (1993). "Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion", *International J. of Biol. Macromolecules.*, **15**: 281 – 285.
- § Methacanon P M, T Pothsree et J Pattaraarchachai., (2003). Heterogeneous N-deacetylation of squid chitin in alkaline solution. *Carbohydr. Polym.*, **52**, 119-123.
- § Middleton J C, Tipton A J., (1998). Synthetic biodegradable polymers as medical devices. *Med. Plast. Biomater. Mag.* **march 1998**, p. 30–39.
- § Miran A, Bovey F, Jelinsky L W., (1997). *Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers*; 857-901.
- § Moordjani M N, Achutha Vet khasim S., (1975) .parameters affecting the viscosity of chitosan from prazn waste. *journal of food science and technologie* ,**12**, D. I.187_189.
- § Mouchet P., (1991). Les modalités de traitement des eaux brutes : quelle qualité d'eau ? Quels procédés ?, *STP Pharma Pratiques*, **1**, 2, 136-148.
- § Mukherjee D P., (2001); Method for producing chitin or chitosan, United States Patent Application, 6,310,188.
- § Muzzarelli R A A., (1977). Chitin. Oxford: Pergamon press. P.142.
- § Muzzarelli R A A, Jeuni C et Gooday G W., (1986). Kinetics of Copper Uptake on Chitosan. Plenum Press, New York et London, 559-565.
- § Muzzarelli R A A, Tomasetti M., Ilari, P. (1994). "Depolymerization of chitosan with the aid of papain". *Enzyme and Microbial Technology*, **16**, 110-114.
- § Muzzarelli R.A.A., (1996). Chitosane-based dietary foods. *Carbohydr. Polym.*, **29**, 309-316.
- § Muzzarelli R A A., (1998 b). structural and functional versatility of chitins' in S.dumitriu (ed.), structural diversity and functional versatility of polysaccharides. Marcel dekker , new York 596-594.

N

- § Ndabigengesere A et K S Narasiah., (1998). Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds, *Wat. Res.* **32** (3): 781-791.

Références bibliographiques

- § **No H K, Meyers S P, Lee K S., (1989).** Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 37, No.3, 575-579.
- § **No H K, Meyers S P., (1995).** Preparation and characterization of chitin and chitosan--a review. *J. Aquatic Food Prod. Tech.*, **4**, 27-52.
- § **No H K, Hur E Y., (1998).** Control of Foam Formation by Antifoam during Demineralization of Crustacean Shell in Preparation of Chitin. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 3844-3846.
- § **Nugraha E Suyatama, Tighzert L, Copinet A et Véronique C. (2006).** developpement de films biodégradables à base de chitosane: études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la comptabilisation.these doctorat. Université de Reims - champagne Ardenne.
- § **Nwe N et W F Stevens., (2002).**production of fungal chitosane by solid substrate fermentation followed by enzymatic extraction. *Biotechnol.lett.*, **24**, 131-134.

O

- § **Okada M., (2002).** Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* **27**, p. 87–133.

P

- § **Peter M G., (1995).**Application and environmental aspects of chitin and chitosan. *J.M.S.-pure appl.chem .A32*, 629-640.
- § **Peterson H G., (2001).** Rural Drinking Water and Waterborne Illness.
- § **Petersen, K., P.V. Nielsen, and M.B. Olsen. (2001).** Physical and mechanical properties of biobased materials – starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. *Starch.* **53**, 356-361.
- § **Piron E, Accominotti M te Domard A., (1997).** "Interaction between chitosan and uranyl ions. Role of physical and physico-chemical parameters on the kinetics sorption." *Langmuir* **13**: 16531658.
- § **P et I :** Processe And Instrumentation "Document de la Société constructeur de la station d'épuration ITALBA".

R

- § **Rao S B et Sharma C P., (1997).** "Use of the chitosane as a biomaterial: studies on its safety and hemostatic potential." *Journal of Biomedical Materials Research* **34**: 21-28.

Références bibliographiques

- § **Regina et Saskatchewan., (2000).**Maintaining Drinking Water Quality, Lessons from the Prairies and Beyond, Proceedings of the Ninth National Conference on Drinking Water., Canada. May 16-18.
- § **Rinova B., (1996).** Biocompatibility of biomaterials: hemocompatibility, immunocompatibility and biocompatibility of solid polymeric materials and soluble targetable polymeric carriers." *Advanced drug delivery reviews* **21**: 157-176.
- § **Rinaudo M, M Milas et P Le Dung., (1993).** "Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion", *International J. of Biol. Macromolecules*.15: 281 – 285.
- § **Rinaudo M., (2006).** Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 31(7), 603-632.
- § **Rinaudo M, Pavlov G, Desbrieres J., (1999).** "Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosane". *Polymer*, 40, 7029-7032.
- § **Rodier J., (2009).** L'analyse de l'eau, 9ème édition. Dunod.
- § **Roussy J, M Van Vooren, B A Dempsey, E Guebal., (2005)** "Influence of chitosan characteristic on coagulation and flocculation of bentonite suspensions", *water Res*, vol. 39, pp. 3247-3258.
- § **Roberts G A F, Domszy I G., (1982).**determination of the viscosimetric constants for chitosane. *international journal biological macromolecules*.4, 374-377.
- § **Roberts G A F., (1992).** *Chitin chemistry*. MACMILLAN PRESS, Londres, Angleterre.
- § **Rudall K M., (1969).***JPolym Sci Part C* 28, 83.
- § **Rutot D et Dubois P., (2004).** Les biopolymères biodégradables : l'enjeu de demain ?.Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materia Nova, *Chim. Nouv.* **86**, p. 66–75.Université de Mons-Hainaut, Place du Parc, 20, 7000 Mons.
- § **Ram A., (1997).** *Fundamentals of polymer engineering*; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3
- § **Rezeg A et Achour S., (2005).** « *Indice de la Minéralisation des Eaux dans l'Elimination d'Acides Organiques Aromatiques par Coagulation Flocculation* », Watmed2- Marrakech, 14-17.
- § **Rudall K M., (1963).***Adv. Insecf Physiol.*, 1. 257.

S

- § **Samuels et R J., (1981).** Solid state characterization of the structure of chitosan films. *Journal of polymer science*,19, 1981.1081-1105.

Références bibliographiques

- § Sannan T, Kurita K, Iwakura Y., (1976). Makromol. Chem..177, 3589.
- § Sanghi R, B Bhattacharya et V Singh., (2006a). Use of Cassia javahikai seed gum and gum-g-polyacrylamide as coagulant aid for the decolorization of textile dye solutions. Biores. Tech.. 97(10): 1259-1264.
- § Sanghi R, B Bhattacharya, A Dixit et V. Singh., (2006b). Ipomoea dasysperma seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. J. Env. Man. In Press.
- § Shahidi F et Abuzaytoun R., (2005). Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.*, **49**, 93-135.
- § Shih I L, Van Y T, Yeh LC et Lin H G, Chang Y N., (2001). Production of a biopolymer flocculant from *Bacillus licheniformis* and its flocculation properties. J.Bioresource Tech. 78: 267-272.
- § Suyatma N E., (2006). Developpement de film biodegradable à base de chitosane: étude de mélange chitosane/PLA, de le plastification et de la comptabilisation. Thèse de doctorat. Université de REINS-CHAMPAGNE ARDENE.

T

- § Takagi et Kadowaki., (1985).Flocculant Produced by *Pacilomyces* sp. Taxonomic studies and culture condition for production. Agric.boil.Chem.49,3151-3157.
- § Tolaimate A, J Desbrières, M Rhazi, A Alagui, M Vincendon et P. Vottero., (1999). « On the influence of deacétylation process on the physico chemical Characteristics of Chitosan from Squid chitin ». *polymer*, vol.41,p .2463-2469.
- § Tolaimate A, J Desbrieres , R hazi et A Alagui., (2003). Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polym.*, **44**, 7939-7952.
- § Teramoto T., (1993). Deep ocean circulation-physical and chimical aspects. Amsterdam: Elsevier. p 382.
- § Tsigos I, Aggeliki M, Dimitris Kafetzopoulos et Vassilis Bouriotis., (2000).chitin deacetylases : new, versatile tools in biotechnology, TIBTECH JULY. (vol.18) PII: S0167-7799(00)01462-1.

U

- Ueno H, Mori T et Fujinaga T., (2001). "Topical formulations and wound healing applications of chitosan." *Advanced drug delivery reviews* **52**: 105-115.

V

- **Van Dam J E G, De Klerk-Engels B, Struik P C, Rabbinge R., (2005).** Securing renewable resource supplies for changing market demands in a bio-based economy. *Ind. Crop Prod.* **21**, p. 129–144.

W

- § **Wang W, et D Xe., (1994).** viscosity and flow properties of concentrated solution of chitosane with different degree of désacétylation, *Int.J.Biol.Macromol.*,16(3) 149-152.
- § **Wang D, W Sun, Y Xu, H Tang et J Gregory., (2004) .**Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*. 243 (1-3): 1-10.
- § **WU A C M., (1988).** Determination of molecular-weight distribution of chitosan by high-performance liquid chromatography. *Meth. Enzymol.*, 161, 447-452.
- § **Wiles J L, P J Vergano, F, H Bunn et R F Testin., (2000).** Water vapor transmission rates and sorption behavior of chitosan films. *J. Food Sci.*, 65, 1175-1179.

Y

- § **Yang et Zall R R., (1984).** Industriel eng chem. Product res development 23(1984).
- § **Yu G F G, Morin G A R et R H Marchessault., (1999).** « Degree of acétylation of chitin and extent of grafting PHB on chitosan determined by solid state ¹⁵N NMR ». *macromolecules*, vol.32.p.518-520.
- **Y Saito, J L Putaux, T Okano, F Gaill, H Chanzy., (1997).** *Macromolecules*,30 .3867.
- § **Yves Mottot., (2000),**Coagulants et flocculants.sans references.

Z

- § **Zhang X, Oriakhi CO, Lerner M M., (1999).** Synthesis and luminescence properties of a poly(p-phenylenevinylene)/montmorillonite layered nanocomposite. *Applied Clay Science*.15(1-2):109-11
- § **Zhang Y, Ye Z, Fang X, Li Y, Cia W., (2008).** Production and characteristics of a bioflocculant produced by *Bacillus* sp. F19. *Biosour. Technol.*, 99: 7686-7691.
- § **Zhang, S H, Wang C, Wang P F, Hou J, Zhang W J, Li W, Lin Z P., (2009).** The effect of excess Zn on mineral nutrition and antioxidative response in rapeseed seedlings. *Chemosphere* 75, 1468–1476.
- § **Zemmouri Hassiba.,(2008).** Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux. Mémoire de Magister. ENP, El Harrach, Algerie.

Références bibliographiques

- § **Zohuriaan-Mehr M., (2005).** Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization, Iranian Polymer Journal 14 (3), 235-265.